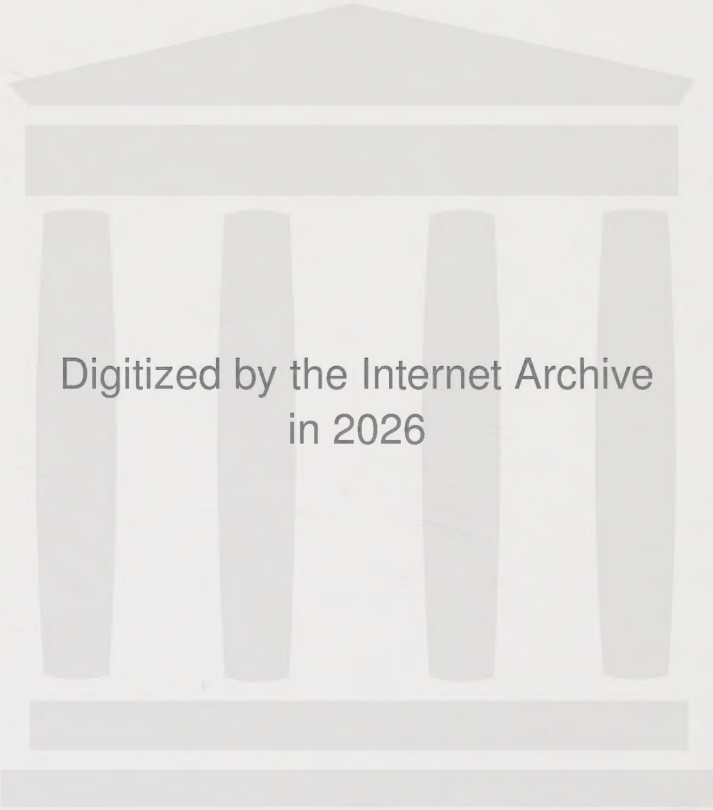


Über
1 - Oxonia - (2.2.2.) - bicyclo - octan - hexafluorantimonat
und ein polywertiges polymeres Oxoniumsalz

Herbert A. Jung

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über
1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-hexafluorantimonat
und ein polywertiges polymeres Oxoniumsalz

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Herbert A. Jung
aus
Kassel

1964



Berichterstatter: 1. PROF. DR. F. KLAGES
2. PROF. DR. R. HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 2. 1964

M E I N E M V A T E R

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von September 1961 bis Dezember 1963 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages

danke ich sehr herzlich für die vielen Anregungen und das stets gezeigte Interesse bei der Aus-
führung meiner Untersuchungen.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren

Prof. Dr. R. Huisgen, Prof. Dr. E. Wiberg und
Prof. Dr. G. M. Schwab für meine durch ihr Wirken
vermittelte Ausbildung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Theoretischer Teil	4
I. Darstellung der Ausgangsverbindungen	4
1. Kondensation von γ -Picolin mit Formaldehyd	4
2. Darstellung von Allylcarbinol	5
3. Darstellung von 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydro- pyran	6
4. Derivate von 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydro- pyran	8
5. 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-salze	8
II. Synthetische Versuche mit Silbertetrafluoborat	9
1. Versuchsplanung	9
2. Modellreaktionen	10
3. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silbertetrafluoborat	11
4. Diskussion des Reaktionsverlaufs	13
5. Molekulargewichtsbestimmungen	16
6. Leitfähigkeitsmessungen	17
7. Kernmagnetische Resonanz-Spektren	20
III. Oxoniumsalz-Synthesen mit Silber- hexafluorantimonat	27
1. Modellreaktion	27
2. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluorantimonat zu den Substanzen B und C	30
3. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluorantimonat zu Substanz D Verdünnungsprinzip	31
4. Vergleichende Untersuchungen der Substanzen A, B, C und D	32
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse	36

Experimenteller Teil

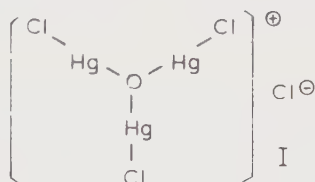
I. Synthese der Ausgangsverbindungen	38
1. Versuche zur Synthese von 4-(β -Hydroxy- äthyl)-piperidin	38
2. Allylcarbinol	40
3. 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran	42
4. 4-(β -Bromäthyl)-tetrahydropyran	44
5. 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran	44
6. 4-(β -Methoxyäthyl)-tetrahydropyran	45
7. 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid	46
8. 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluor- borat	46
II. Umsetzungen mit Silbertetrafluoborat	47
9. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silbertetrafluoborat Substanz A	47
10. 1-Methyl-hexahydropyrylium-tetrafluoborat	50
III. Umsetzung mit Silberhexafluoantimonat	51
11. Triäthyl-oxonium-hexafluoantimonat	51
12. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluoantimonat zu den Substanzen B und C	52
13. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluoantimonat zu Substanz D Verdünnungsversuch	54
14. Silberhexafluoantimonat-(Dioxan) ₃ -Komplex	54
15. Molekulargewichtsbestimmungen	55
16. Leitfähigkeitsmessungen	60
17. Kernmagnetische Resonanz-Spektren	65
Literaturübersicht	67

E I N L E I T U N G

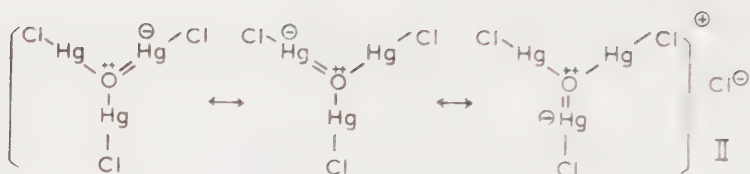
=====

Die Stereochemie des dreibindigen Sauerstoffs ist noch kaum und ohne eindeutigen Erfolg bearbeitet worden. Ya. Syrkin¹⁾ vertritt die ansich naheliegende Ansicht, daß der Sauerstoff in den Trialkyloxoniumsalzen in Analogie zum Aminstickstoff eine pyramidale Konfiguration aufweist.

A. Weiss und Mitarbeiter²⁾ haben demgegenüber gefunden, daß das basische Quecksilberchlorid $\text{HgO} \cdot 2 \text{HgCl}_2$, dem sie die Struktur I eines Trichlorotriuecksilber-(II)-oxoniumchlorides zuerteilen,



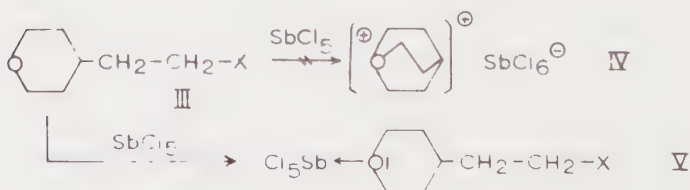
eine ebene Substituentenanordnung am Oxoniumsauerstoff besitzt. Jedoch braucht dieser Befund nicht unbedingt mit der Annahme einer pyramidalen Stellung der Sauerstoffliganden in den Trialkyloxoniumsalzen im Widerspruch zu stehen, wenn man entweder nach A. Weiss²⁾ annimmt, daß das Sauerstoffatom (ähnlich wie das Stickstoffatom in Aminen) durch die Ebene der drei Liganden durchschwingen könnte, oder im Sinne von Syrkin¹⁾ die Hypothese vertritt, daß das letzte freie Elektronenpaar am Sauerstoffatom π -Elektronencharakter annimmt, der Sauerstoff also ein sp^2 - Hybrid aufweist, und daß dieses π -Elektronensystem eine zusätzliche π -Bindung ausbildet, die sich im Rahmen einer Mesomerie auf alle drei Quecksilberatome verteilt (II).



Der exakte Nachweis der allen diesen Theorien zugrundeliegenden Annahme einer pyramidalen Struktur des Sauerstoffatoms in den mit Sicherheit mesomeriefreien Trialkyloxoniumsalzen ist jedoch noch nicht geführt worden.

F. Klages und Mitarbeiter³⁾ haben deswegen mehrfach versucht, diesen Nachweis durch Einbau des Oxonium-sauerstoffatoms als Verzweigungsatom in ein bicyclisches Ringsystem zu erbringen, da dieser aus Gründen der Spannungslehre nur bei pyramidalen Ligandenanordnung möglich ist.

Diese Versuche waren jedoch mit unerwarteten Schwierigkeiten verbunden. Insbesondere gelang es nicht, aus dem 4-(β -Chloräthyl)-tetrahydropyran (III für $X = \text{Cl}$) mit Hilfe von Antimonpentachlorid das 1-Oxonon-bicyclo-(2.2.2.)-octan-hexachloroantimonat (IV) zu synthetisieren, da das Chlor sich nicht vom Kohlenstoff ablöst und infolgedessen Antimonpentachlorid an den Sauerstoff des Ringäthers angelagert wird. (V)



Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, Bedingungen zu erforschen, unter denen eine Ablösung des Halogens vom Kohlenstoff tatsächlich erfolgt, und weiterhin nach-

zuprüfen, ob die Ablösung wirklich die Synthese des bicyclischen Ringsystems oder Ausweichreaktionen zur Folge hat.

Die Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Friedrich Klages im Institut für organische Chemie der Universität München durchgeführt.

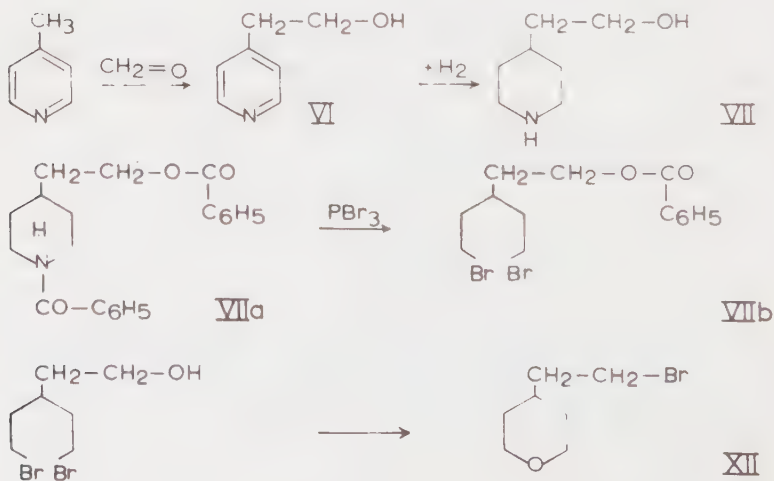
THEORETISCHER TEIL

I. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die bisherigen Mißerfolge bei Versuchen zur Synthese des tertiären Oxoniumsalzes IV waren nicht zum geringen Teil darauf zurückzuführen, daß Verbindungen vom Typ III, die als Ausgangsstoffe für die geplante Synthese des Bicyclus in erster Linie in Betracht kommen, nach den bisher bekannten Darstellungsvorschriften nur umständlich und in kleinen Mengen gewonnen werden können. Es war deswegen zunächst erforderlich, brauchbare Methoden zur Gewinnung dieser Substanzen auszuarbeiten.

1. Die Kondensation von γ -Picolin mit Formaldehyd

Vom 4-(β -Hydroxyäthyl)-piperidin (VII) ausgehend, sollte man über sein O.N.-Dibenzoylderivat (VIIa) durch dessen Abbau nach v. Braun zu VIIb das gewünschte Kohlenstoffgerüst ohne Schwierigkeit synthetisieren können.

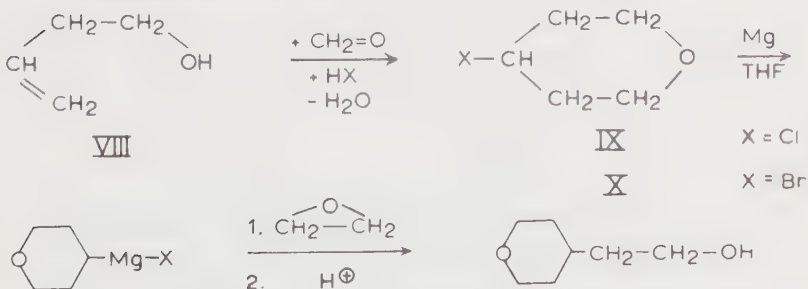


Die Darstellung genügender Mengen des 4-(β -Hydroxy-äthyl)-pyridins bot jedoch unüberwindliche Schwierigkeiten. Auch J. Meisenheimer⁴⁾ konnte diese Verbindung nur in 1.5 proz. Ausbeute gewinnen. Das ansich ergiebigere Verfahren von J. Michalski²¹⁾ führte beim Nacharbeiten, selbst bei Variation der Versuchsbedingungen nicht zu einem reinen Produkt. Die nach J. Michalski aus

γ -Picolin und Paraformaldehyd gewonnene Pyridinbase weist zwar die geforderte Elementarzusammensetzung auf, ergibt aber ein Pikrat, welches um 12° niedriger schmilzt als das entsprechende von Meisenheimer dargestellte Pikrat (Smp. 135°); außerdem konnte aus dieser Base durch Hydrierung kein 4-(β -Hydroxyäthyl)-piperidin erhalten werden. Gaschromatographisch konnte eine ca. 30 proz., nicht zu beseitigende Verunreinigung nachgewiesen werden.

2. Die Darstellung von Allylcarbinol

Als nächste Ausgangsverbindung wurde Allylcarbinol (VIII) gewählt, weil dieses nach E. Hanschke⁵⁾ leicht in 4-Halogenetetrahydropyran (IX - X) umgewandelt werden kann, und dieses sich über die entsprechenden Grignardverbindungen durch Umsetzung mit Äthylenoxyd in das 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran überführen lassen sollte:



Die Hauptschwierigkeit lag zunächst in der Beschaffung des Allylcarbinols, denn obgleich zahlreiche Darstel-

lungsvorschriften für diesen ungesättigten Alkohol existieren^{6,7,8,9}), erwies sich keine von ihnen als geeignet für die Gewinnung größerer Mengen. Insbesondere die im D.R.P. Nr. 483781 beschriebene Vorschrift zur partiellen Dehydratisierung von 1.3-Butandiol konnte nicht mit Erfolg nachgearbeitet werden. Da andererseits aber 1.3-Butandiol als billiges Industrieprodukt in großer Menge zur Verfügung stand, wurde zunächst versucht, durch geringfügige Änderungen der im Patent angegebenen Reaktionsbedingungen zu einer präparativ brauchbaren Darstellungsvorschrift zu gelangen. Hierbei zeigte sich, daß bei den relativ kleinen umzusetzenden Mengen die bereitung des Kaliumalaun-Katalysators sowie auch die Temperaturbedingungen etwas modifiziert werden mußten, um eine wenigsten teilweise Bildung von Allylcarbinol zu erreichen. Aber auch bei optimaler Versuchsführung gelang es nicht, mehr als 22 % der Theorie an reinem Allylcarbinol zu gewinnen. Trotz dieser geringen Ausbeute erwies sich dieser Weg als praktisch brauchbar, weil der von uns bereitete Katalysator es erlaubte, größere Mengen Allylcarbinol in kontinuierlichem Verfahren darzustellen.

Neben dem ungesättigten Alkohol entstand stets ein Gemisch hochsiedender Produkte, das bei der fraktionierten Destillation trotz Verwendung einer Füllkörperkolonne kontinuierlich zwischen 116 und 195⁰ überging. Bei der gaschromatographischen Untersuchung einzelner willkürlich herausgeschnittener Fraktionen wurde die Anwesenheit von mindestens zwanzig verschiedenen Substanzen nachgewiesen.

3. Die Darstellung von 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran

Wie schon erwähnt, war für die Darstellung des bisher nur auf umständlichen Wegen^{10,11}) zugänglichen 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyrans die Umsetzung der Grignardverbindung der aus Allylcarbinol leicht zugänglichen

4-Halogenetetrahydropyrane mit Äthylenoxid in Aussicht genommen.

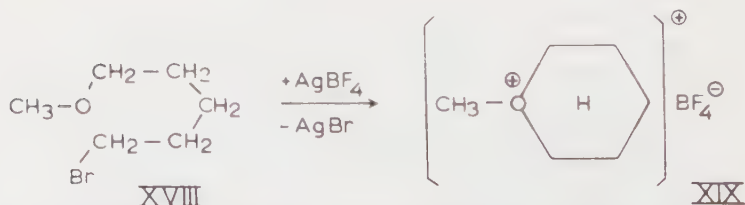
Die Versuche, aus den verschiedenen 4-Halogenetetrahydropyranen die entsprechenden Grignardverbindungen darzustellen, führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Es war nicht möglich, eines der drei 4-Halogenetetrahydropyrane (Hal = Cl, Br, J) in Äther mit Magnesium zur Reaktion zu bringen.
2. Beim Übergang zu Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gelang es zwar, die Metallierung einzuleiten, die Reaktionsgeschwindigkeit konnte jedoch wegen der Schwierigkeit der Konstanthaltung der Temperatur nur unvollständig geregelt werden, so daß leicht Überhitzung eintrat und trotz Verbrauch des Magnesiums keine metallorganische Verbindung entstand.
3. Beim Ersatz der Jod- durch die Bromverbindung ließ sich ca. 50 % der Theorie an Bis-tetrahydropyranyl isolieren, selbst dann, wenn man die Bromverbindung nur langsam zu dem Magnesium-Tetrahydrofuran-Gemisch tropfen ließ.
Durch schnelleres Zutropfenlassen der Bromverbindung konnte man diese Umsetzung so variieren, daß Bis-tetrahydropyranyl als Hauptprodukt auftrat. Hier liegt somit eine einfache Darstellungsmöglichkeit für die bisher nur aus der schwerer zugänglichen 4-Tetrahydropyrancarbonsäure¹³⁾ hergestellten Verbindung vor.
4. Erst die reaktionsträge Chlorverbindung setzte sich so langsam um, daß die Reaktionstemperatur auf 30° gehalten werden konnte; da ein Einfrieren der noch bei + 10° ablaufenden Reaktion bei vorsichtigem Arbeiten vermieden werden kann, gelang es unter diesen Bedingungen, die Bildung des Bis-tetrahydropyranyls fast völlig zurückzudrängen und die Grignardverbin-

chlorid³⁾ besitzt in erster Linie das Silberion, welches gegenüber dem Antimonpentachlorid noch den weiteren Vorteil hat, eine sehr viel geringere Affinität zum Äthersauerstoff aufzuweisen. Allerdings sollte das Silberion mit einem möglichst schwach basischen komplexen Anion kombiniert sein, damit eine Alkylierung dieses Anions als Konkurrenzreaktion zu der von uns gewünschten Oxoniumsalzbildung vermieden wird. Alle diese Forderungen sind bei der durch H. Meerwein¹⁶⁾ beschriebenen Darstellung von Oxoniumsalzen durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Äthern in Gegenwart von Silbertetrafluorborat in zufriedenstellender Weise erfüllt. Eine zusätzliche Möglichkeit, die Reaktion zu erleichtern, besteht im Übergang von der Chlor- zur Brom- und Jodverbindung mit ihren erheblich reaktiveren Halogen-Kohlenstoff-Bindungen.

2. Modellreaktionen

Es sind bisher noch keine cyclischen Trialkyl-oxoniumsalze mit Hilfe von Cyclisierungsreaktionen dargestellt worden. Um zu sehen, ob sich das Silbertetrafluorborat-Verfahren auch für diese Aufgabe eignet, bei der keine der beiden Komponenten im Überschuß oder gar als Lösungsmittel angewendet werden kann, synthetisierten wir zunächst 1-Methyl-hexahydropyrylium-tetrafluorborat durch Umsetzung von 1-Methoxy-5-brom-pentan mit Silbertetrafluorborat:



Eigenartigerweise zeigte diese von uns synthetisierte Methylverbindung völlig andere Beständigkeitsverhältnis-

se als das von H. Meerwein¹⁶⁾ beschriebene homologe 1-Aethyl-hexahdropyrylium-tetrafluoborat; während letzteres nach (auch von uns bestätigten) Angaben von H. Meerwein außerordentlich hygroskopisch ist, konnten wir Substanzproben von 1-Methyl-hexahdropyrylium-tetrafluoborat ohne merkliche Schmelzpunktsänderung 36 Stunden an der Luft aufbewahren. Selbst nach Eintragen in Wasser war die Hydrolyse nach 14 Stunden noch nicht beendet.

3. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silbertetrafluoborat

Nachdem sich in Vorversuchen herausgestellt hatte, daß 4-(β -Bromäthyl)-tetrahydropyran (XII) wesentlich langsamer mit Silbertetrafluoborat reagiert als 1-Methoxy-5-brom-pentan (XVIII), verwandten wir für den Hauptversuch die entsprechende Jodverbindung (XIII), bei der die Silberjodidabspaltung nach maximal 5 Stunden beendet war.

Eine gewisse Schwierigkeit bot weiterhin die Wahl des richtigen Lösungsmittels, an das wir anfangs die folgenden drei Anforderungen stellten:

1. Es sollte möglichst stark polar sein, um sowohl die Silbersalze als auch die erwarteten Reaktionsprodukte aufnehmen zu können,
2. mußte es gegen Alkylcarboniumionen inert sein, und
3. sollte es kein Halogen enthalten, das durch Silbersalze abgespalten werden könnte.

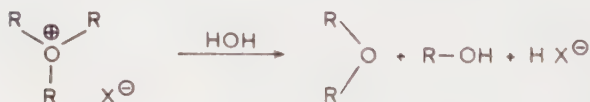
In Nitromethan, welches alle diese Forderungen erfüllt, entstand nur eine geringe Menge eines festen, durch mehrfaches Umfällen nicht zu reinigendes und in Nitromethan schwer lösliches Reaktionsprodukt. Aethylenchlorid erwies sich dagegen als sehr brauchbar: Die beschränkte Beständigkeit gegenüber Silbersalzen konnte bei der relativ viel größeren Reaktivität der

Jodverbindung vernachlässigt werden, während es sehr vorteilhaft war, daß sich zwar Silbertetrafluorborat und alle bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte in Aethylenchlorid lösten, das zu isolierende Reaktionsprodukt aber nahezu unlöslich war und zusammen mit Silberjodid ausfiel, so daß nur noch die Trennung dieser beiden Substanzen erreicht werden mußte.

Diese Trennung gelang am besten durch mehrfache Extraktion des entstandenen Niederschlags mit Schwefeldioxid und Wiederausfällung mit Äther. Bei dieser kombinierten Anwendung von Aethylenchlorid und Schwefeldioxid wurden die höchsten Ausbeuten an reinem Reaktionsprodukt - im folgenden "Substanz A" genannt - gewonnen.

Die Substanz A war ein fester, leicht zu zerstoßender, hellgelber bis weißer Körper, der sich auf Grund seines Gehaltes an Tetrafluorborationen (Nachweis mit Nitron) und seiner elektrischen Leitfähigkeit als salzartig erwies.

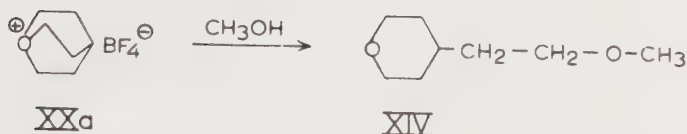
Unsere Vermutung, daß es sich bei dieser Verbindung um ein Oxoniumsalz handelt, konnte durch Hydrolyse des Produktes bestätigt werden. Oxoniumsalze müssen nämlich bei der Zersetzung mit Wasser den dem Kohlenstoffgerüst des Oxoniumsalzes zugrunde liegenden Alkohol, sowie einen Äther bilden:



Tatsächlich konnten wir bei der Hydrolyse in n/10 Natronlauge einen Verbrauch von Hydroxylionen fest-

stellen und den Alkohol (XI), der in diesem Fall gleichzeitig die Äthergruppierung enthält, gas-chromatographisch nachweisen.

Die Methanolyse führte ebenfalls zu einem gas-chromatographisch identifizierbaren Produkt, dem auch durch Methylierung von 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran erhältlichen 4-(β -Methoxyäthyl)-tetrahydropyran.



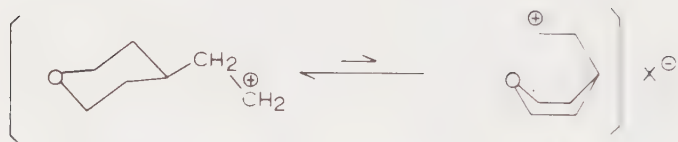
Das oxoniumsalzartige Produkt entstand jedoch nur in einer Ausbeute von 30 % (unter Annahme der Bildung von 1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluorborat). Danach sind in erheblichem Umfang Nebenreaktionen eingetreten, wofür unter anderem auch die Tatsache spricht, daß die Silberjodidabscheidung niemals mehr als 85 % der Theorie betrug.

4. Diskussion des Reaktionsverlaufes

Das erwähnte oxoniumsalzartige Produkt hatte selbst nach mehrfachem Umfällen mit Äther aus Schwefeldioxid, einen relativ niedrigen, sich über 7° hinziehenden Schmelzbereich. Ferner fiel es stets in leichten, schwebenden Flocken aus und ergab bei der Umfällung aus Nitromethan nur eine amorph erscheinende Modifikation. Diese Eigenschaften, die denjenigen der hochschmelzenden, sehr stabilen und eine große Kristallisations-tendenz aufweisenden Verbindungen wie 2.2.2.-bicyclo-octan, Chinuclidin und 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid außerordentlich unähnlich sind, ließen vermuten, daß das 1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-tetrafluorborat, welches ebenfalls gut kristallisierend und hochschmelzend sein sollte, nicht oder nur in sehr ge-



+ AgX

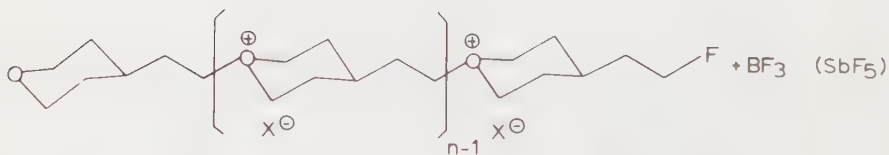


a



XXa X = BF₄

XXb X = SbF₆



XXIa X = BF₄

XXIb X = SbF₆

ringen Mengen entstanden war.

Es mußte also noch eine zweite Möglichkeit der Stabilisierung des intermediär entstehenden Carboniumions zu einem Oxoniumsalz bestehen! Hierfür kommt neben der intramolekularen Alkylierung des Äthersauerstoffs in XX zum gewünschten 1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluoborat (Reaktion a) nur eine intermolekulare Alkylierung desselben Sauerstoffatoms unter Bildung eines mehrere Oxoniumsalzeinheiten enthaltenden Kettenmoleküls (Reaktionsweg b) in Betracht.

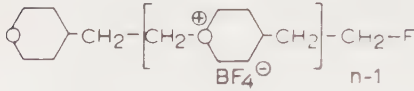
Während bei der Bildung monocyclischer Systeme mit 5 oder 6 Ringatomen stets die intramolekularen Reaktionen bevorzugt sind, tritt bei Synthesen bicyclischer Verbindungen leicht die intermolekulare Reaktion in den Vordergrund, weil der zweite Ringschluß nur von energiereichen Konformationen aus - in unserem Fall von der Wannenform - möglich ist.

Es mußte also damit gerechnet werden, daß unsere Syntheseversuche wegen dieser sterischen Bevorzugung der intermolekularen Reaktion gescheitert waren. Einen ersten Anhaltspunkt hierfür gab die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes.

Gegenüber den für das bicyclische Oxoniumsalz (XX) berechneten Gehalten an Kohlenstoff (42.04 %), Wasserstoff (6.55 %) und Tetrafluoborat-Ion (43.41 %) lagen die gefundenen Werte für Kohlenstoff (44.01 %) und Wasserstoff (7.42 %) zu hoch und der Tetrafluoborat-Wert (33.18 %) zu niedrig. Wie Tabelle I zeigt, sind aber gerade derartige Veränderungen der Analysendaten zu erwarten, wenn man von XX zu den oligomeren Verbindungen des Types XXI übergeht. Im einzelnen würden die CH-Werte für sich allein einem Polymerisationsgrad von ungefähr 7 entsprechen, während sich aus dem Tetrafluoborat-Wert der ungefähre Polymerisationsgrad 3.5 ergeben würde.

Alles in allem ist die Methode aber zu ungenau, um in diesen Zahlen mehr als einen qualitativen Hinweis auf die Möglichkeit des Vorliegens derartiger polymerer Reaktionsprodukte zu erblicken.

T a b e l l e I

Verbindung	Polymer. Mol.Gew. Grad	C %	H %	BF ₄ %	
					
n = 2	2	331.8	55.7	8.6	28.8
n = 3	3	531.6	47.4	7.35	32.6
n = 4	4	731.4	45.9	7.1	35.6
n = 5	5	931.2	45.1	6.98	37.2
n = 6	6	1131.0	44.6	6.90	38.4
n = 7	7	1330.8	44.2	6.84	39.1

5. Molekulargewichtsbestimmungen

Eine weitere Möglichkeit, zwischen den Strukturformeln XX und XXI für die von uns synthetisierte Substanz A zu entscheiden, bietet die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. Allerdings waren hier die folgenden Schwierigkeiten zu überwinden:

1. Eine Molekulargewichtsbestimmung von Salzen, deren scheinbarer Dissoziationsgrad unbekannt ist, ermöglicht keine eindeutigen Aussagen über die Ionengewichte. Es waren deshalb zunächst vergleichende Messungen an ähnlich konstituierten Salzen erforderlich, um den Dissoziationsgrad wenigstens qualitativ abschätzen zu können.
2. Als einziges inertes Lösungsmittel mit einem über -30° liegenden Schmelzpunkt kam Nitromethan in Betracht, dessen noch nicht bekannte Kryoskopische Konstante (K) zuvor gesondert bestimmt werden mußte. Entsprechende Versuche mit Campher, Naphthalin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Testsubstanzen ergaben nur

für den Konzentrationsbereich 120 mMol/kg einigermmaßen konstante Werte von 3.8 ± 0.3 . Bei höheren Konzentrationen nimmt der K-Wert bis auf 2.6 (900 mMol/kg) ab.

Unter Zugrundelegung eines mittleren K-Wertes von 3.8 ergibt sich für das als Modellsubstanz gewählte Triäthyl-oxonium-tetrafluoborat vom Molekulargewicht 189.8 aus der gemessenen Gefrierpunktsdepression ein in dem Konzentrationsbereich zwischen 11.8 und 347 mMol/kg langsam ansteigendes, scheinbares Molekulargewicht von 85 - 139. Danach nimmt in Übereinstimmung mit der Erwartung der Dissoziationsgrad mit der ansteigenden Konzentration von 100 % auf ca. 60 % ab.

Die in Nitromethan ziemlich schwer lösliche Substanz A konnte nur bei der sehr niederen Konzentration von 12.8 mMol/kg vermessen werden und ergab ein Molekulargewicht, das in Anbetracht der bei so niederen Konzentrationen sehr breiten Fehlergrenze zwischen 133 und 163 schwankte. Der Mittelwert von 145 deutet bei Annahme einer ebenfalls 100 proz. Dissoziation darauf hin, daß tatsächlich eine Verbindung entstanden ist, deren Molekulargewicht größer ist, als es für das bicyclische Oxoniumsalz (XX) zu erwarten ist.

6. Leitfähigkeitsmessungen

Von Leitfähigkeitsmessungen durften wir neben der absoluten Aussage, ob die eingesetzte Substanz A salzartig ist oder nicht, auch noch gewisse Aussagen über die Struktur ihres Kations erwarten, wenn wir vergleichende Messungen an mehreren Oxonium- und auch Sulfoniumsalzen durchführten.

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Messungen finden sich in Abbildung I.

Die Substanz A erfüllt ebenso wie die Vergleichsverbindungen, 1-Aethyl-hexahydropyrylium-tetrafluorborat und 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluorborat (XVII), das Kohlrauschsche Quadratwurzel-Gesetz; die graphische Darstellung der Meßwerte gibt in einem $\Lambda : \sqrt{c}$ -Diagramm in allen Fällen eine Gerade, wie es auf Grund der Gleichung $\Lambda = \Lambda_{\infty} - b\sqrt{c}$ gefordert wird. Die Salznatur aller drei Verbindungen ist damit einwandfrei erwiesen. Die auf unendliche Verdünnung graphisch extrapolierten Λ_{∞} -Werte liegen für das 1-Aethyl-hexahydropyrylium-Salz mit $11.90 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}$ und für das 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluorborat mit $14.00 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung, wie sie F. Klages und Mitarbeiter¹⁷⁾ auch bei anderen Oxoniumsalzen gefunden haben.

Alle derartigen Salze mit "normalen" Kationen - d.h. einwertigen Kationen mittlerer Molekülgröße, einschließlich der sterisch den 1-Oxonla-(2.2.2.)-bicyclo-octan-kationen sehr ähnlichen 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-kationen - zeigen somit annähernd die gleiche Leitfähigkeit.

Demgegenüber schwankten die für verschiedene Proben der Substanz A gemessenen Λ -Werte zwischen 2.3 und $2.6 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}$. Sie betragen also nur $1/5$ bis höchstens $1/4$ der Leitfähigkeiten der einfachen tertiären Oniumsalze. Hieraus kann mit Sicherheit nur geschlossen werden, daß die Substanz A grundsätzlich andersartig aufgebaut ist als die Vergleichsverbindungen, daß sie also nicht die Struktur des 1-Oxonla-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluorborat (XX) aufweist.

Ein einwandfreier Beweis für die Struktur XXI eines Salzes mit oligomeren Kationen ist dagegen nicht gegeben; immerhin würde der unerwartet hohe Abfall der Leitfähigkeit beim Übergang zur Substanz A und auch die beobachteten Schwankungen der Λ -Werte mit der Annahme eines Oligomerenngemisches nicht im Widerspruch stehen, wenn man annimmt, daß die vermutlich stark verknäulten Poly-

kationen in Abhängigkeit von der Molekülgröße mehr oder weniger Tetrafluorborat-Anionen fest einschließen, so daß einerseits ein Teil der Ladung der Polykationen neutralisiert wird, diese also nur noch verlangsamt wandern können, und andererseits die Zahl der an der Stromleitung beteiligten Anionen stark herabgesetzt wird.

7. Kernmagnetische Resonanz-Spektren

Die bicyclische Verbindung XX und ein Gemisch von Oligomeren der Struktur XXI unterscheiden sich wesentlich in der Protonenanordnung. Die Form der den beiden Strukturen entsprechenden PMR-Spektren kann nicht ohne weiteres vorausgesagt werden, zumal in der Literatur keine Kernmagnetischen Resonanz-Spektren von Oxoniumsalzen angegeben sind. Es wurden deshalb kernresonanz-Spektren von einer Reihe von Verbindungen aufgenommen, in denen die gleichen Protonengruppen in ähnlicher Umgebung wie in den Verbindungen XX und XXI enthalten sind:

Tabelle II

Substanz	Signal für Protonen am C _α	τ-Wert	Signal für Protonen am C _β und C _γ	τ-Wert
Diäthyläther	Quadruplett	6.85	Triplet	9.1
Triäthylloxonium-tetrafluorborat	Quadruplett	5.55	Triplet	8.65
Tetrahydropyran	Multiplet	6.43	Multiplet	8.40
1-Methyl-hexahydropyrylium-tetrafluorborat	Singulett Multiplet	5.9 5.5	Multiplet	8.28
1-Aethyl-Hexahydropyrylium-tetrafluorborat	Multiplet	5.54	Multiplet Triplet	8.29 8.85
Triäthylsulfonium-bromid	Quadruplett	6.63	Triplet	8.52
1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid	Triplet	6.89	Triplet	8.19

Aus diesen Spektren ergeben sich einige allgemeine Aussagen:

Beim Ersatz des neutralen Aethersauerstoffs durch den positiv geladenen Oxoniumsauerstoff werden die Signale der Protonen am α -ständigen Kohlenstoff stark und am β -ständigen Kohlenstoff in mäßigem Ausmaß nach niederem Feld verschoben:

α -Methylenprotonen - 1.3τ , β -Methylenprotonen - 0.1τ
 β -Methylprotonen - 0.45τ

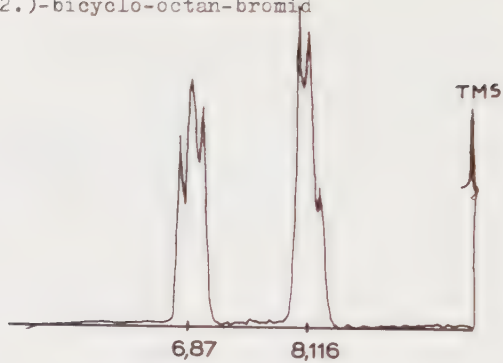
Die Signale der α - und β -ständigen Methylenprotonen in einem sechsgliedrigen Ringäther fallen zusammen und liegen bei 8.4τ . Die Signale der zum Oxoniumsauerstoff α -ständigen Methylenprotonen liegen ungefähr bei 5.6τ . Die Spektren von 1-Methyl-hexahydropyrylium-tetrafluoborat und 1-Aethyl-hexahydropyrylium-tetrafluoborat unterscheiden sich dadurch, daß das Signal der Methylgruppe in der Aethylverbindung mit dem Multiplett der sauerstoff-fernen Methylgruppen zusammenfällt, während das Signal in der Methylverbindung getrennt als Singulett erscheint.

In dem Spektrum des 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromids fallen die Signale der β -Methylengruppen mit dem der Methingruppe zusammen, es ergibt sich so ein außerordentlich einfaches Bild.

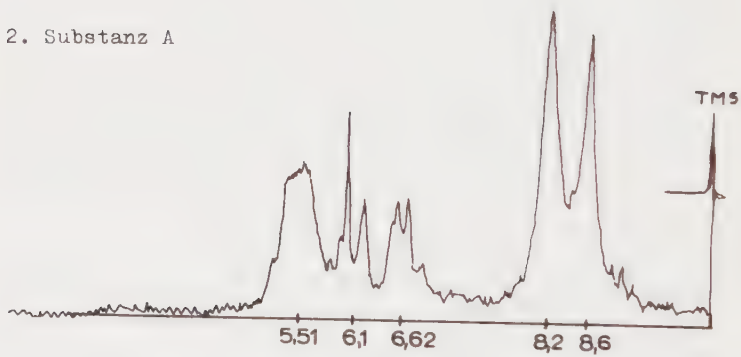
Der Sulfoniumschwefel verschiebt die Signale ebenfalls nach niederem Feld, nur ist dieser Effekt für die Methylenprotonen sehr viel geringer, bei den β -ständigen Methylprotonen dagegen etwas größer als in den entsprechenden Oxoniumverbindungen.

Abgesehen von diesen Verschiebungen zeigen die Spektren von Triäthylloxonium-tetrafluoborat und Triäthylsulfonium-bromid keine Unterschiede.

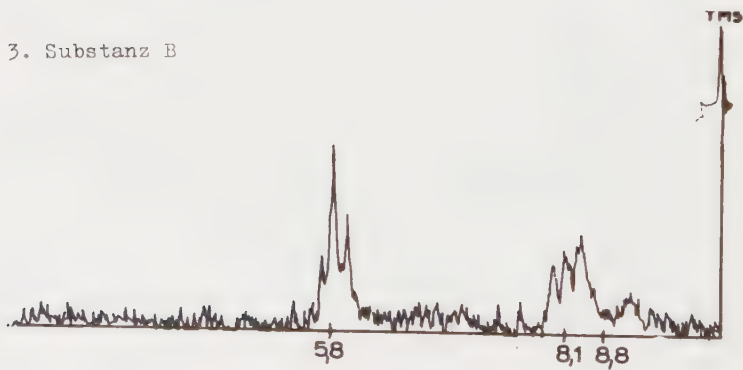
1. 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid



2. Substanz A



3. Substanz B



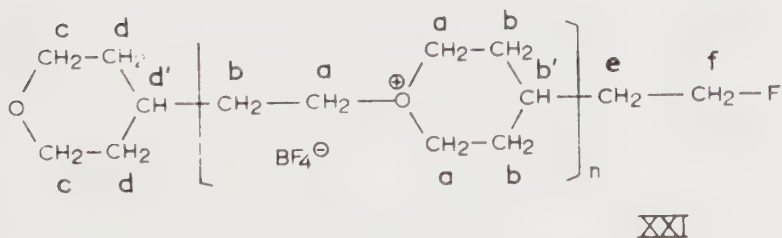
Das PMR-Spektrum der Substanz A zeigt dagegen folgende Signale (S. 22):

1. ein sehr breites Dublett mit Maxima bei 8.2 und 8.64 τ .
2. zwei Signale bei 6.62 und 6.10 τ
3. ein breites Signal, dessen Zentrum bei 5.5 τ liegt.

Die Integrale über dem ersten Dublett und über der Summe der restlichen Signale stehen im Verhältnis 6.9 : 6.1.

Aus diesen Angaben ergibt sich die vollkommene Unähnlichkeit der Spektren der Substanz A und der bicyclischen Sulfoniumverbindung; es kann daher auf eine verschiedene Protonenanordnung in den beiden Verbindungen geschlossen werden. Damit ist der Reaktionsweg a als Hauptreaktion ausgeschlossen.

Dagegen kann das beobachtete komplizierte Spektrum bis zu einem gewissen Grade als Beweis für das Vorliegen des auf dem Reaktionsweg b (Seite 14) entstandenen Oligomergemisches dienen. Falls nämlich die Substanz A die Struktur XXI aufwiese, sollte man, da die b- und



b'-Protonen in den Spektren von 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid und in den beiden Pyrylium-

salzen keine getrennten Signale ergeben, sechs verschiedene Protonensorten erwarten (a - f), die möglicherweise beim Zusammenfallen der Linien von d und e nur fünf Signale geben.

Für die wichtigsten Protonensorten a - d sollte man ähnliche τ -Werte erwarten wie bei den entsprechenden Protonen der in Tabelle II angeführten Vergleichsverbindungen. Wie Tabelle III zeigt stimmen diese vorhergesagten τ -Werte für alle vier Protonenarten innerhalb einer Fehlerbreite von 0.25 τ mit den beobachteten überein:

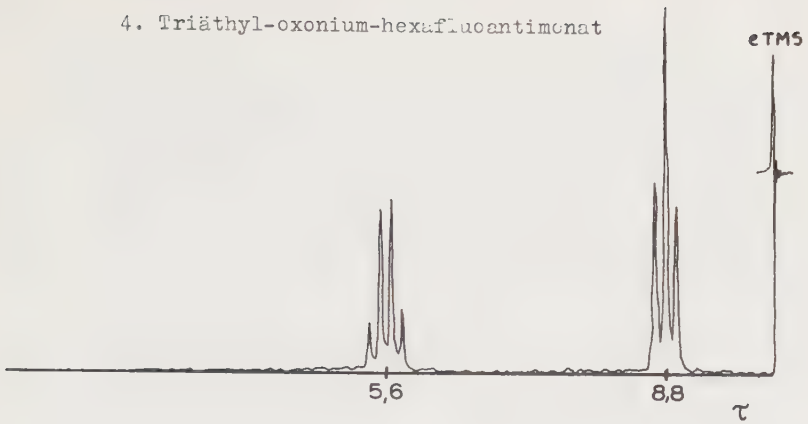
T a b e l l e I I I

Protonen- sorten	τ -Werte		Zahl der Protonen in XXI
	vorausgesagt	gefunden	
a	5.5	5.51	(n-1) 6
b	8.3	8.20	(n-1) 7
c	6.4	6.62	4
d	8.4	8.65	5 + 2 e = 7
f	?	6.00	2

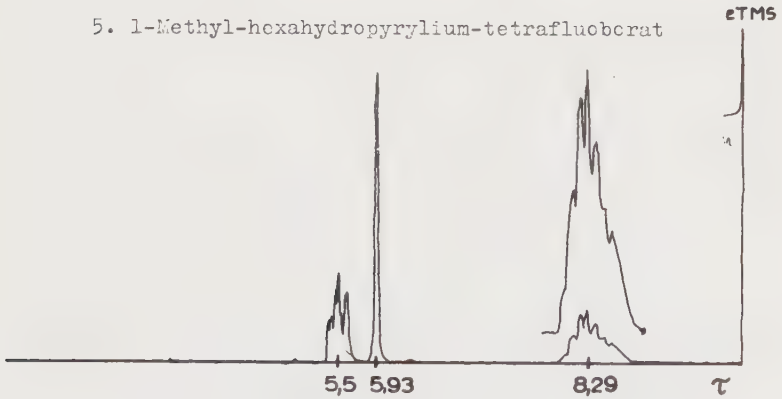
Da nach L.M. Jackman¹⁹⁾ die Signale der zu Fluor nachbarnständigen Methylenprotonen bei 5.65 τ zu erwarten sind, liegt es nahe, das Signal bei 6.00 τ den f-Protonen zuzuordnen.

Die Summe der a-, c- und f-Protonen sollte (n-1) 6 + 6 und die der b- und d-Protonen (n-1) 7 + 7 betragen. Das Intensitätsverhältnis a + c + f/b + d muß demnach unabhängig von dem Polymerisationsgrad (n-1) 6 + 6 zu (n-1) 7 + 7 = 6n : 7n = 6 : 7 sein. Diese Forderung wird durch die gefundenen Integralwerte 15.5 und 17.5 gut erfüllt.

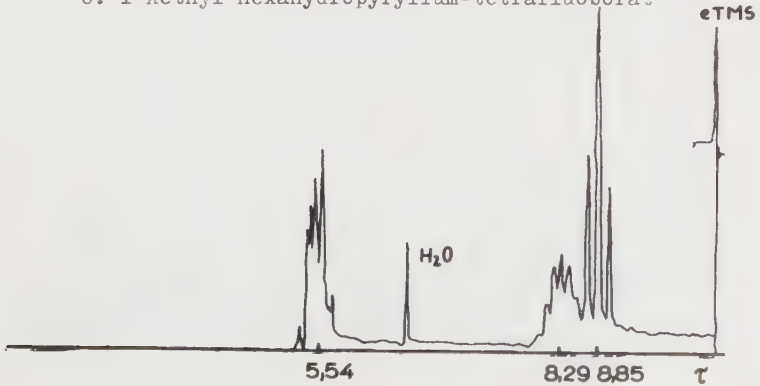
4. Triäthyl-oxonium-hexafluorantimonat



5. 1-Methyl-hexahydropyrylium-tetrafluoborat



6. 1-Aethyl-hexahydropyrylium-tetrafluoborat



Beim Übergang von niederen zu höheren Polymerisationsgraden oder bei höherer Beimischung des 1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluorborats ist eine Abnahme der Intensitäten der Signale der c- und d-Protonen zugunsten der a- und b-Protonen zu erwarten. Dieser Annahme entsprechend zeigen die Spektren verschiedener Chargen der Substanz A tatsächlich derartige Änderungen im Intensitätsverhältnis der Signale für die a- und c-Protonen einerseits und für die b- und d-Protonen andererseits, während, ebenfalls im Sinne dieser Annahme, die Intensitätsverhältnisse zwischen den a- und c-Signalen bzw. zwischen den b- und d-Signalen im wesentlichen gleich bleiben. Schließlich sind auch im Sinne dieser Vorstellung die b- und d-Signale niemals größer als die a- und c-Signale.

Die Spektren der Substanz A stehen zu dem angenommenen Reaktionsverlauf b und der daraus resultierenden Konstitution XXI also nicht im Widerspruch.

Weitere Aufschlüsse über die Struktur der Substanz A sind von den an unserem Institut nicht durchführbaren Fluor-Kernresonanz-Messungen zu erwarten. Das bicyclische Oxoniumsalz und eine Verbindung mit sehr hohem Polymerisationsgrad dürfte nämlich nur eine Sorte Fluoratome enthalten, während eine Substanz der Struktur XXI neben den Fluoratomen des Tetrafluorborat-Ions auch eine, mengenmäßig allerdings stark zurücktretende Fluoratomsorte enthalten müßte, die aliphatisch gebunden ist. Der Nachweis dieser an Kohlenstoff gebundenen Fluoratome wäre nicht nur als weiterer Strukturbeweis für die Konstitution XXI sehr nützlich, sondern aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Fluoratomsorten müßte sogar der Polymerisationsgrad zu berechnen sein.

Es war nicht möglich und auch nicht zu erwarten, mit Hilfe einer einzigen der hier angewandten Methoden allein die Struktur der Substanz A eindeutig zu beweisen. Jedoch läßt die Summe der Teilergebnisse, nämlich

1. der Nachweis der Oxoniumsalz-Struktur, die zwingend aus dem Auftreten von Tetrafluorborat-Ionen, der Identifizierung der Hydrolyse- und Methanolyseprodukte sowie aus dem Kernresonanz-Spektrum folgt,
2. die gegenüber normalen Oxoniumsalzen sehr niedere Leitfähigkeit und
3. das Ergebnis der halbquantitativen Molekulargewichtsbestimmung,

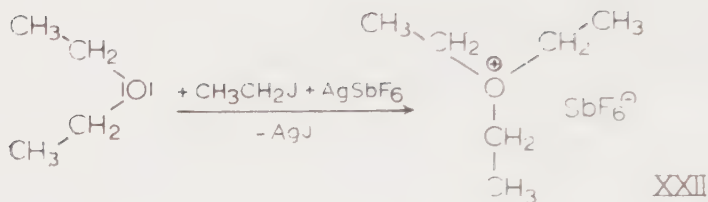
kaum eine andere Deutung als die angenommene Struktur XXI zu.

III. Oxoniumsalzsynthesen mit Silberhexafluorantimonat

Auf der Suche nach einer Möglichkeit, die Bedingungen bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden zum Carbonium-Ion durch Einsatz anderer Abspaltungsreagenzien zu variieren, stießen wir auf das von G.M. Olah²⁰⁾ in die Praxis der Halogenabspaltung eingeführte Silberhexafluorantimonat. Dieses Silbersalz zeichnet sich gegenüber dem Silbertetrafluorborat durch ein wesentlich größeres Anion aus. Es war zu vermuten, das dieses größere Anion dem zu synthetisierenden Oxoniumsalz eine größere Stabilität verleihen würde.

1. Modellreaktionen

Da Silberhexafluorantimonat noch nicht zur Darstellung von Trialkyloxoniumsalzen verwendet worden war, und wir ohnehin ein Trialkyloxoniumsalz zu Vergleichszwecken benötigten, untersuchten wir als erste Modellreaktion die Alkylierung des Diäthyläthers mit Äthyljodid in Gegenwart von Silberhexafluorantimonat zum Triäthyl-oxonium-hexafluorantimonat (XXII).



Die in Analogie zur Darstellung des Triäthyl-oxonium-tetrafluorborats¹⁵⁾ durchgeführte Synthese lieferte das gewünschte Oxoniumsalz trotz der nahezu quantitativen Silberjodid-Ausscheidung nur in ca. 30 Proz. Ausbeute.

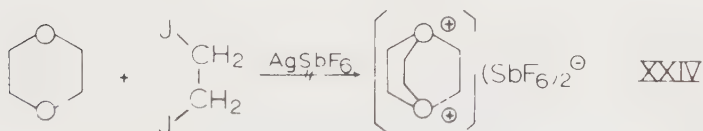
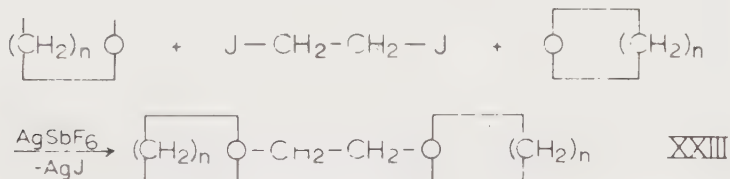
Mit diesem Salz wurden folgende Untersuchungen angestellt:

1. Das Kernmagnetische Resonanzspektrum zeigt erwartungsgemäß nahezu die gleichen beiden Signale (Triplet und Quadruplett) wie das Triäthyl-oxonium-tetrafluorborat im gleichen Intensitätsverhältnis 3 : 2. Nur ist die Lage der beiden Signale um ein klein wenig (0.1 τ) nach niederen τ -Werten verschoben.
2. Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxid ist das Triäthyl-oxonium-hexafluorantimonat dem Tetrafluorborat sehr ähnlich. Insbesondere ist ebenfalls das Kohlrauschsche Gesetz erfüllt, und bei der Extrapolation auf die Konzentration 0 erhält man nahezu die gleichen Λ_{∞} -Werte. (12.5 $10^{-2} \Omega^{-1}$ für 1-Aethyl-hexahydro-pyrylium-tetrafluorborat und 13.0 $10^{-2} \Omega^{-1}$ für Triäthyl-oxonium-hexafluorantimonat). Der Übergang vom Tetrafluorborat-Anion zum Hexafluorantimonat-Anion macht sich also in der Leitfähigkeit kaum bemerkbar.
3. Im übrigen erwies sich das Triäthyl-oxonium-hexafluorantimonat in Übereinstimmung mit der oben ausgesprochenen Erwartung als erheblich beständiger als das entsprechende Tetrafluorborat. So ist es praktisch kaum mehr hygroskopisch und braucht nicht bei niedrigen

Temperaturen unter Aether aufbewahrt zu werden. Der Schmelzpunkt steigt beim Übergang vom Tetrafluorborat zum Hexafluoroantimonat um ca. 40°.

Sollte sich das Alkylierungspotential dieses Agens als dem des Tetrafluorborats ähnlich erweisen, so wäre das Antimonat dem Fluorborat wegen seiner einfacheren Handhabung außerordentlich überlegen.

Nicht zum Erfolg führten dagegen Versuche, Aethylenjodid in analoger Weise mit Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran oder auch Dioxan im Sinne der folgenden Gleichungen zu zweiwertigen Oxoniumsalzen umzusetzen,‘



von denen die Salze des Typus XXIII als Vergleichssubstanzen für das in Verbindung A vermutete Oligomeren-gemisch und des Typus XXIV als weiteres mögliches bicyclisches Oxoniumsalz mit pyramidalen Anordnung der Liganden am Oxonium-Sauerstoffatom von Interesse gewesen wäre.

Bei allen in dieser Richtung unternommenen Versuchen war es noch nicht einmal möglich, eine auch nur annähernd quantitative Silberjodid-Abscheidung zu erzielen. Eine Erklärung für dieses unerwartete Verhalten fand sich in der starken (für Silbertetra-

fluoborat schon von H. Meerwein¹⁵⁾ gefunden) Tendenz des Silberhexafluorantimonats, mit Äthern Komplexe zu bilden.

Ein solcher Komplex aus einem Molekül Silberhexafluorantimonat und drei Molekülen Dioxan, der hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Meerweinschen Silbertetrafluoborat-Dioxan-Komplex entspricht, konnte in guter Ausbeute gewonnen werden.

Das Protonen-Resonanz-Spektrum dieses Komplexes mit seinem einzigen Singulett bei 6.4 τ stimmt vollkommen mit demjenigen des freien Dioxans überein. Der Bindungszustand des Sauerstoffatoms und damit die Polarisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung wird also durch die Komplexbildung nicht wesentlich verändert.

Mit Tetrahydrofuran scheint ebenfalls eine Komplexbildung stattzufinden, jedoch trat hier infolge unübersichtlicher Nebenreaktionen schon beim Zusammengeben der Reaktionspartner unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine Verfärbung von Gelb über Braun nach Schwarz ein; es konnte keine kristallisierte Verbindung gewonnen werden.

2. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluorantimonat zu den Substanzen B und C

Da Silberhexafluorantimonat in Äthylenchlorid merklich schwerer löslich ist als Silbertetrafluoborat, versuchten wir anfangs, die Reaktion in Nitromethan durchzuführen. Hier beobachteten wir jedoch ähnliche Schwierigkeiten wie beim Arbeiten mit Silbertetrafluoborat, so daß wir die geringe Löslichkeit in Kauf nahmen und auch in diesem Falle zu der Kombination von Äthylenchlorid und flüssigem Schwefeldioxid, die die besten Ergebnisse brachte, übergingen. Die Reaktion wurde in voller Analogie zur Silbertetrafluoborat-Umsetzung durchgeführt und verlief dieser trotz der stärkeren Verdünnung

insofern sehr ähnlich, als auch hier die Silberjodid-Abscheidung nach längstens acht Stunden beendet war und ein oxoniumsalzartiges Reaktionsprodukt (Substanz B) zusammen mit dem Silberjodid ausfiel, so daß es anschließend durch Extraktion mit flüssigem Schwefeldioxid und Fällen mit Aether isoliert werden mußte.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Silbertetrafluorborat konnten wir aber bei dieser Reaktion auch aus der Äthylenchlorid-Lösung geringe Mengen eines weiteren Oxoniumsalzes (Substanz C) isolieren, das leidlich kristallin war und sich von der Substanz B zu unterscheiden schien.

3. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluorantimonat nach dem Verdünnungsprinzip. Substanz D

Die unten beschriebenen Eigenschaften der Substanzen B und C, die von denen der Substanz A in einigen Punkten wesentlich abweichen, legten die Vermutung nahe, daß diese Unterschiede auf das Arbeiten in größerer Verdünnung zurückzuführen seien. Wir versuchten deswegen schließlich noch, die Reaktion in sehr starker Verdünnung ablaufen zu lassen, um im Sinne des Zieglerschen Verdünnungsprinzips die intermolekulare Alkylierung des Äthersauerstoffs zugunsten der intramolekularen Alkylierung möglichst stark zurückzudrängen.

Die Verdünnungsversuche warfen abermals das Problem der Lösungsmittel auf: Die ungewöhnlich große Empfindlichkeit der eingesetzten Reagenzien und auch der vermutlichen Zwischenstufen ließen bei der großen Verdünnung unerwünschte Nebenreaktionen mit Verunreinigungen des Lösungsmittels erwarten. Es mußte daher mit außerordentlich reinen Lösungsmitteln gearbeitet werden, insbesondere war peinlichster Wasserausschluß notwendig. Eine zweite Schwierigkeit bestand darin, daß bei der langen Versuchsdauer, die nicht zu umgehen war, wenn nicht mit zu

großen Lösungsmittelmengen gearbeitet werden sollte, möglicherweise die Konkurrenz-Reaktion zwischen Äthylenchlorid und Silberhexafluorantimonat an Bedeutung gewinnt. Wir versuchten daher anfangs, diese Silbersalzverluste durch einen Überschuß von Silberhexafluorantimonat auszugleichen, doch ergab sich dabei die weitere Schwierigkeit, nicht umgesetztes Silbersalz aus den Reaktionsprodukten zu entfernen; da dieses bei der im Zuge der Aufarbeitung erfolgenden Behandlung mit Äthylenchlorid zu sehr störender Silberchlorid-Ausscheidung führte, es aber andererseits nicht entfernt werden konnte, mußten wir die Nebenprodukte in Kauf nehmen und die Umsetzung zwischen Äthylenchlorid und Silbersalz unberücksichtigt lassen.

Die eigentlichen Verdünnungsversuche wurden in der Weise durchgeführt, daß wir das 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran sehr langsam innerhalb von 8 Tagen zu dem in einem grossen Volumen Äthylenchlorid vorgelegtem Silberhexafluorantimonat, dessen Anwesenheit in höherer Konzentration auf den inter- oder intramolekularen Verlauf der Reaktion ohne Einfluß ist, zutropfen ließen, so daß es noch vor Erreichen höherer Konzentration weiterreagierte. Zwei Tage nach Beendigung des Zutropfens hatte sich das Silberhalogenid (hauptsächlich Silberjodid und etwas Silberchlorid aus der Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel) nahezu quantitativ abgeschieden. Trotz dieser vollständigen Umsetzung konnte bei der Aufarbeitung ein kristallines Oxoniumsalz Substanz D nur in 1.8 Proz. Ausbeute gewonnen werden.

4. Vergleichende Untersuchungen der Substanzen A - D.

Ein gleichartiges Verhalten der Substanzen A und B beobachteten wir nur bei der Methanolyse, die in beiden Fällen zu dem gaschromatographisch identifizierten 4-(β -Methoxyäthyl)-tetrahydropyran (XIV) führte. Somit kamen auch für die Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluorantimonat ausschließlich die Reaktions-

wege a und b in Betracht (Seite 14, Formelbilder XXa und XXia).

Wesentliche Unterschiede zwischen den Substanzen A, B, C, und D ergaben sich bereits bei den Schmelzpunkten, die von 135° (Substanz A) über 151° (Substanz B) und 158° (Substanz C) auf 164° (Substanz D) ansteigen. Da die Substanzen B, C und D alle einen scharfen Schmelzpunkt zeigen, ist anzunehmen, daß die mit Hilfe von Silberhexafluorantimonat dargestellten Oxoniumsalze wesentlich einheitlicher sind als die Substanz A und in der Substanz D der bisher maximale Grad der Einheitlichkeit erreicht worden ist.

Die Elementaranalysen ergaben für die Verbindungen D, B und C in gleicher Weise Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den für das bicyclische Oxoniumsalz erwarteten übereinstimmten. Das Vorliegen eines Oligomeren-Gemisches, wie im Falle der Substanz A kann daher hier weitgehend ausgeschlossen werden. Jedoch läßt sich auf Grund der Analysenergebnisse allein nicht entscheiden, ob hier tatsächlich das bicyclische Oxoniumsalz XXa oder aber ein sehr hochmolekulares Produkt gleicher Zusammensetzung entstanden ist.

Die Leitfähigkeitsmessungen erlaubten eine weitere Klärung: Alle drei Verbindungen gehorchen, wie auch die Substanz A, bei der Leitfähigkeitsmessung dem Kohlrauschschen Gesetz- bzw. stehen bei dem infolge Substanzmangels zum Teil nur relativ schmalen vermessenen Konzentrationsbereich mit diesem sicher nicht im Widerspruch, so daß man auch für die Verbindungen B - D Salzcharakter annehmen muß.

Von besonderer Bedeutung für die Klärung des aufgeworfenen Problems ist, daß die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Λ_{∞} -Werte von $2.5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ für Substanz A wesentlich anstiegen auf $7.0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ für Substanz B, $10.5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ für Substanz C und $11.5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ für Substanz D. Man beobachtet also eine zunehmende Annäherung an die bei monomeren Oxonium- und auch Sulfoniumsalzen

auf tretenden Leitfähigkeitswerte. Insbesondere die Leitfähigkeitswerte der Substanz D zeigen gegenüber einem einfachen tertiären Oxoniumsalz keine ausserhalb der Fehlergrenze dieser Methode liegenden Unterschiede mehr. Von den beiden zur Diskussion stehenden Strukturformeln kommt demnach für die Verbindung D nur die Konstitution XXa des gewünschten 1-Oxonio-(2.2.2.)-bicyclo-octan-hexafluorantimonats in Betracht, nachdem die eines makromolekularen Kondensationsproduktes der Formel XXIa nach diesen Untersuchungen in Vergleich mit denjenigen an der Substanz A auszuschließen ist.

Eine Stützung dieser Schlußfolgerung war von der vergleichenden Untersuchung der Kernmagnetischen Resonanzspektren der Substanzen A, B, C und D zu erwarten.

Protonenresonanz-Spektren (S. 22, 25, 66)

Da wir kein geeignetes Lösungsmittel für die Herstellung konzentrierter Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen hatten, mußten die Aufnahmen der Spektren bei der größtmöglichen Signalverstärkung durchgeführt werden. Trotz dieser ungünstigen Umstände gaben uns die in flüssigem Schwefeldioxid aufgenommenen Spektren einige wertvolle Anhaltspunkte.

Die Vielfalt der Signale, die bei der Substanz A im Bereich zwischen 5 und 7 τ auftraten, sind im Spektrum von B nicht mehr vorhanden. Es verbleiben nur ein Triplett mit angedeuteter Feinstruktur bei 5.8 τ , das den am Oxoniumsauerstoff stehenden Methylenprotonen zugerechnet werden muß, und ein Signal mit drei nach niederen τ -werten abfallenden Linien zwischen 8.08 und 8.80 τ , das den sauerstoffernen Methylenprotonen und dem Methinproton zugeordnet werden muß. Weiterhin erscheint bei 9.0 τ nochmals ein ganz schwaches Maximum, von dem man aber nicht sagen kann, ob es ein wirkliches Signal andeutet oder ob durch den bei dieser Verstärkung sehr unruhigen Untergrund

nur ein solches vorgetauscht wird. Die Intensitäten der beiden ersten Signale ergeben die Messwerte 3.1 und 3.6 und stehen damit im erwarteten Verhältnis 6 : 7; sie haben aber wegen ihrer geringen Messgröße und dem damit möglichen großen Fehler nur sekundären Aussagewert.

Von besonderem Interesse ist das Spektrum der Substanz D, das nur noch zwei Triplets im Intensitätsverhältnis 6 : 7 bei 5.83 und 8.33 τ enthält und damit einen ähnlichen äußeren Habitus aufweist wie das Spektrum des 1-Thionia-

(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid. Auf Grund dieses Spektrums läßt sich sagen, daß in der Substanz mit Sicherheit ein anderer Strukturtypus vorliegt als es bei Substanz A der Fall ist, doch kann zwischen der Struktur XXa des gewünschten 1-Oxonias-(2.2.2.)-bicyclo-octan-hexafluorantimonats und der Konstitution XXIIa mit sehr hohem n nicht unterschieden werden, da beide ein sehr ähnliches PMR-Spektrum erwarten lassen.

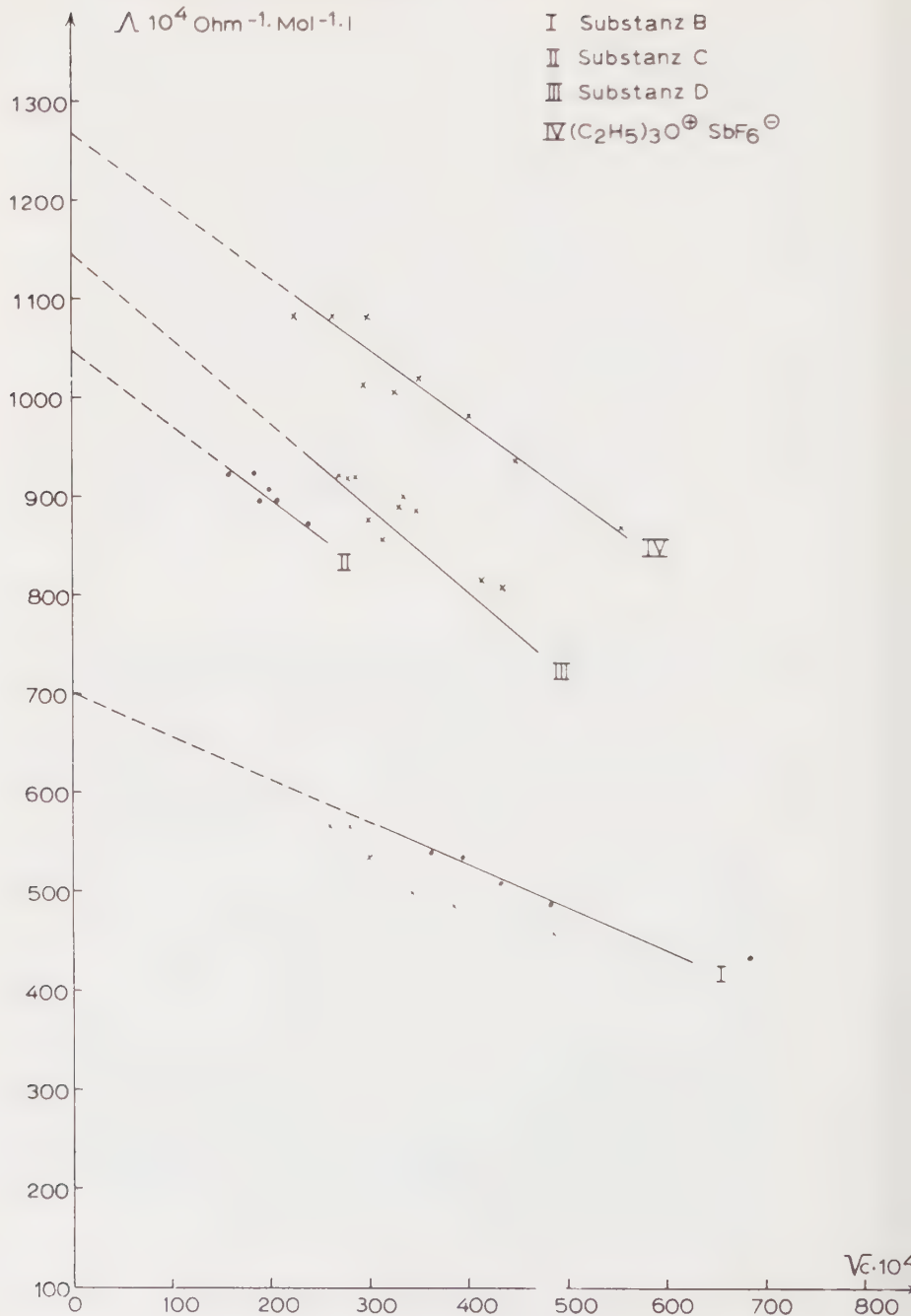
Die vergleichenden Untersuchungen an den Substanzen A-D führten für die Substanzen B - D zu den folgenden Ergebnissen:

1. Die Oxoniumsalzstruktur aller vier Substanzen wurde eindeutig durch die Identifizierung der Methanolysenprodukte, durch die Leitfähigkeit und durch das Auftreten eines Triplets zwischen 5.5 und 5.8 τ im Protonenresonanz-Spektrum bewiesen.
2. Auf Grund der Elementaranalysen kommen deshalb für die Substanzen B-D nur die Struktur XXa oder die eines hochpolymeren Polyoxoniumsalzes (XXIIa mit großem n) oder eines Gemisches dieser beiden Substanzen in Frage.
3. a) Das beim Übergang von Substanz A bis D beobachtete stetige Ansteigen der für Oxoniumsalze relativ hohen Schmelzpunkte, b) die in gleicher Reihenfolge kontinuierlich zunehmende Vereinfachung der Protonenresonanz-Spektren bis zur fast vollständigen Angleichung an dasjenige des 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid,

Leitfähigkeitsmessungen

$\wedge 10^4 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{l}$

- I Substanz B
- II Substanz C
- III Substanz D
- IV $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+ \text{SbF}_6^-$



- c) die ebenfalls in gleicher Reihenfolge bis zur Höhe normaler monomerer Oxoniumsalze gleichmäßig ansteigende Leitfähigkeiten, sowie schließlich d) das wiederum in der selben Reihenfolge zunehmende Wirksamwerden des Verdünnungsprinzips bei den Darstellungsreaktionen sprechen dafür, daß in der Reihe von B bis D eine zunehmende Vereinheitlichung der Substanzen zum Ausdruck kommt, und daß in der Substanz D das bisher reinste Präparat einer Verbindung mit einem von Substanz A vollständig abweichenden Strukturtypus vorliegt.
4. Für die Substanz D ergeben sich auf Grund der Elementarzusammensetzung allein zwar noch die beiden Strukturmöglichkeiten eines monomeren oder eines hochpolymeren Oxoniumsalzes, doch kann letztere auf Grund des Kernmagnetischen Resonanz-Spektrums und insbesondere auf Grund der hohen Leitfähigkeit ausgeschlossen werden.

Die Summe der Einzelergebnisse spricht dafür, daß die Substanz D das 1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-hexafluorantimonat darstellt, während die Substanzen B und C, die ebenfalls hauptsächlich aus dem bicyclischen Oxoniumsalz XXa bestehen dürften, noch mehr oder weniger durch oligomere Oxoniumsalze des Typs XXIa verunreinigt sind.

Es ist beabsichtigt, den angegebenen Konstitutionsbeweis für die Substanz noch durch eine von anderer Seite durchzuführende röntgenographische Untersuchung bestätigen zu lassen.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in den vorliegenden Untersuchungen erzielten Versuchsergebnisse lassen sich zu folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Es wurde ein einfaches Darstellungsverfahren für 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran und damit für die aus diesem leicht zugänglichen Tris-äthyl-methan-

derivate des Typus $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X})_3$ angegeben.

2. Die dreifache Alkylierung des Schwefels im Natriumsulfid mit Tris-(β -bromäthyl)-methan führt in einer Reaktionsstufe zum 1-Thionia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-bromid.
3. Die Synthese cyclischer Trialkyl-oxoniumsalze durch durch intramolekulare Alkylierung in Gegenwart von Silberkomplexsalzen verläuft in guter Ausbeute.
4. Die Alkylierung von Ather mit Aethyljodid in Gegenwart von Silberhexafluorantimonat führt zu der noch nicht bekannten Klasse der Trialkyl-oxonium-hexafluorantimonate, die sich wegen ihrer relativ großen Beständigkeit präparativ besonders gut handhaben lassen.
5. Alle vermessenen Trialkyl-oxoniumsalze zeigen übereinstimmend im Protonenresonanz-Spektrum ein Signal zwischen 5.5. und 5.8 τ .
6. Silberhexafluorantimonat und Dioxen bilden einen Komplex im Molverhältnis 1 : 3. Die Sauerstoff-kohlenstoff-Bindung zeigt in diesem Komplex keine im Protonenresonanz-Spektrum erkennbare Veränderung.
7. Bei der Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silbertetrafluorborat findet eine Oligomerisierung zu einem Gemisch polymer-homologer mehrwertiger Oxoniumsalze statt.
8. Bei Anwendung des Verdünnungsprinzips führt die analoge Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran mit Silberhexafluorantimonat zum 1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-hexafluorantimonat.
9. Die Möglichkeit der Bildung dieses bicyclischen Oxoniumsalzes, dessen Struktur gegebenenfalls durch Röntgenstrukturanalyse noch eine weitere Sicherung erfahren muß, erbringt auf rein chemischem Wege den Beweis für eine pyramidale Ligandenanordnung am Oxoniumsauerstoff.

EXPERIMENTELLER TEIL
=====

I. Synthese von Ausgangsverbindungen

1. Versuche zur Synthese von 4-(β -Hydroxyäthyl)-piperiden

Da die Nacharbeitung der Vorschrift von J. Michalski²¹⁾ und Mitarbeiter nicht sehr erfolgreich war, variierten wir die Versuchsbedingungen etwas:

In drei Bombenrohren erhitzen wir insgesamt 138 g (1.5 Mol) γ -Picolin mit 60 g (2 Mol) Paraformaldehyd zwei Stunden lang auf 160 - 170°. Das anfangs heterogene Gemisch war nach der Umsetzung gelb bis dunkelbraun und einphasig.

Die Destillation über eine kleine Füllkörperkolonne bei 10 Torr ergab folgende Fraktionen:

I	48°	65 g	(0.7 Mol) nicht umgesetztes γ -Picolin
II	48 - 120°	10 g	nicht näher untersuchter Zwischenlauf
III	120 - 145°	50 g	(0.4 Mol = 27 %) eines kontinuierlich übergehenden Produktes
IV		70 g	hochviskoser undestillierbarer Rückstand

Obwohl fraktion III den für 4-(β -Hydroxyäthyl)-pyridin erwarteten Stickstoffgehalt aufwies

5.311 mg Substanz	0.545 ccm N ₂	27°	719 Torr
C ₇ H ₉ NO (123.16)	berg. N 11.37		
	gef. N 11.05		

und auch mit ätherischer Pikrinsäure das von K. Löffler²²⁾

beschriebene bei 123° schmelzende Pikrat lieferte, war sie nicht einheitlich und ließ gaschromatographisch (Carbovax-Säule 3 m, 2.5 Atm. H_2 , 204°) eine ca. 30 proz. Verunreinigung erkennen.

b) Hydrierung des Kondensationsproduktes

Da Fraktion III weder über ein Hydrochlorid noch über das nur in kleinen Mengen zugängliche Pikrat zu reinigen war, versuchten wir durch Einsatz dieses unreinen Produktes im Zuge der weiteren Umsetzungen eine Reinigung zu erzielen.

Eine Lösung von 80 g (0.65 Mol) Fraktion III wurden im Schüttelautoklaven von 0.5 l Inhalt bei 170° in Gegenwart von 7 g frisch bereitetem Raney-Nickel hydriert. Hierbei sank der Wasserstoffdruck innerhalb von 24 Stunden dreimal von 135 auf ca. 60 Atm. ab. Eine weitere Wasserstoffaufnahme konnte auch nach Zugabe von frischem Raney-Nickel nicht erreicht werden.

Die Destillation des Hydrierungsproduktes über eine kleine Füllkörperkolonne bei 10 Torr ergab folgende Fraktionen:

I	3.3.g	$70 - 133^{\circ}$
II	55.0 g	$135 - 142^{\circ}$
III	ca 20 g	eines hochsiedenden, zähflüssigen Rückstandes

Die uns hauptsächlich interessierende Fraktion II hatte einen unangenehmen fischartigen Geruch, sie war sehr viskos, verfärbte sich noch während der Destillation von ursprünglich farblos nach gelb und zeigte eine von der Theorie stärker abweichende Elementarzusammensetzung als die Ausgangsverbindung der Hydrierung:

1.900 mg Substanz		0.147 ml N ₂	29°	732 Torr
3.220 mg Substanz		7.994 mg CO ₂	3.525 H ₂ O	
C ₇ H ₁₅ ON (129.2)	ber. C	65.05	H 11.72	N 10.84
	gef. C	67.75	H 12.28	N 8.42

Eine gaschromatographische Untersuchung dieses Hydrierungsproduktes erwies sich als unmöglich, weil die Substanz in der Kolonne zurückgehalten wurde.

Nachdem ein letzter Versuch, die Fraktion II der Hydrierung über ihr für die Weiterverarbeitung ohnehin benötigtes O.N-Dibenzoylderivat zu reinigen gescheitert war, wurde die weitere Bearbeitung dieses Verfahrens aufgegeben.

2. Allylcarbinol

Nach vergeblichen Versuchen, die partielle Dehydratisierung des 1.3-Butandiolis mit 60 proz. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure als Katalysator bei 120°, sowie auch mit Aluminiumoxyd bei 300° in der Gasphase durchzuführen, erwies sich folgende Darstellungsvorschrift als am besten geeignet:

a) Bereitung des katalysators.

Um ein Zusammenbacken des Katalysators bei der Butandiol-Zugabe zu vermeiden, erfolgte dessen Bereitung auf folgende Weise:

Ein Einliter-Rundkolben wurde zu etwa 3/4 seines Volumens mit einem Gemisch aus 2 Teilen kristallwasserhaltigem Kalium-Aluminiumsulfat und 1 Teil grober Raschig-Ringe gefüllt. Die Entwässerung geschah durch 24 stündiges Erhitzen des Kolbens im Ölbad auf 200° bei 11 Torr. Der zurückbleibende feste Kristallkuchen ließ sich im Kolben dank der Beimischung der Raschig-Ringe leicht zu haselnußgroßen Teilchen zerstoßen.

b) Entwässerung des 1.3-Butandiols

Die Apparatur für die Dehydratisierung des 1.3-Butandiols bestand im wesentlichen aus dem mit dem Katalysator gefüllten Einliter-Kolben, der bis zum Hals in ein auf 260° erhitztes Ölbad tauchte. Er wurde mit einem Tropftrichter sowie zwei Thermometern (zur Temperaturkontrolle der absiedenden Dämpfe und des Katalysators in etwa 3 cm Höhe über dem Kolbenboden) versehen und über eine Destillationsbrücke mit einer Vorlage verbunden.

Beim Zutropfen des Butandiols mußte scharf darauf geachtet werden, daß nur soviel von diesem Alkohol in das Reaktionsgefäß gelangte, daß die Temperatur im Innern des Katalysators nicht unter 230° fiel, weil sonst kein Dehydratisierungserfolg zu erwarten war.

Weiterhin war zu beachten, daß die Kondensationstemperatur der absiedenden Dämpfe nicht über 35° stieg.

Ein derartiges Ansteigen der Temperatur war nämlich ein sicheres Zeichen dafür, daß kein Allylcarbinol-Wasserdampf-Gemisch mehr überging, die Wasserabspaltung also nur in geringem Ausmaß eintrat, und daß statt des gewünschten Produktes höhersiedende Substanzen entstanden. Regelten wir den Zulauf so, daß er gerade der absiedenden Produktmenge entsprach, so waren diese Bedingungen zufriedenstellend erfüllt. Die Reaktionsprodukte trennten sich in der Vorlage in eine schwerere wässrige und eine leichtere organische Phase. Um die organischen Reaktionsprodukte möglichst quantitativ in die obere Phase zu drängen, sättigten wir die wässrige Phase zunächst mit Pottasche und nahmen erst dann die Phasentrennung vor. Anschließend wurde die organische Phase mit fester Pottasche getrocknet, wobei es sich zur Vermeidung von Substanzverlusten als zweckmäßig erwies, diese zum Trocknen verwandte Pottasche zusammen mit der anhaftenden Flüssigkeit in den folgenden Versuchen zum Aussalzen zu verwenden.

Innerhalb von vier Tagen (bei nur nächtlicher Unterbrechung) konnten in zwei nebeneinander laufenden Apparaturen 1580 g 1.3-Butandiol verarbeitet werden.

Das hierbei angefallene flüssige Reaktionsprodukt zerfiel bei der anschließenden fraktionierten Destillation bei Normaldruck in folgende Fraktionen:

I	70 - 109°	40 g
II	109 - 114°	262 g
III	hochsiedender Rückstand	245 g

Aus der Fraktion I schied sich nach der Destillation noch etwas Wasser ab, sie wurde zu dem ursprünglichen Zweiphasengemisch zurückgegeben, Fraktion II bestand aus Allylcarbinol, das somit in 22 proz. Ausbeute entstanden war und für die Darstellung der 4-Halogenettrahydropyrane ohne weitere Reinigung eingesetzt werden konnte.

3. 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran

In einem 2-Literkolben, der mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem KPG-Rührer und einem Thermometer versehen sowie durch ein Calciumchlorid-Rohr feuchtigkeitsdicht abgeschlossen war, wurden nacheinander die folgenden Substanzen gegeben:

30 g (1.24 Mol) Magnesium-Späne nach Grignard, 90 ccm absolutes Tetrahydrofuran, so daß das Magnesium gerade bedeckt war, 10 ccm 4-Chlortetrahydropyran, eine Spatelspitze Jod und 0.5 ccm Methyljodid.

Nach der Zugabe des Methyljodids begann eine Bläschenbildung, und die entstandene Jodfarbe verschwand, während die Reaktionstemperatur bis zum Siedepunkt des Tetrahydrofurans anstieg. Nun wurden schnell weitere 90 ccm Tetrahydrofuran zugegeben und sofort mit dem langsamen Zutropfen von 132.5 g 4-Chlortetrahydropyran (zusammen mit den 10 ccm der Vorlage 1.18 Mol), gelöst in 520 ccm Tetrahydrofuran, begonnen. Der Zulauf wurde vorsichtig so geregelt, daß die Reaktionstemperatur langsam bis auf 30° absank und dann bei dieser Temperatur konstant

gehalten werden konnte. Die Konstanthaltung der Temperatur durfte nicht durch Aussenkühlung herbeigeführt werden, weil dann einerseits die Gefahr des Einfrierens der Reaktion bestand und andererseits die Wurtzsche Synthese an Bedeutung gewann.

Zur Gehaltsbestimmung wurde 1 ccm der Lösung der Grignard-Verbindung mit Wasser zersetzt und gegen Methylrot mit n/10 Salzsäure titriert:

Verbrauch für 1 ccm Lösung 13.0 n/10 HCl
entsprechend einer Ausbeute von 0.91 Mol (= 77 %)

Die Grignard-Lösung wurde nun mit 700 ccm Tetrahydrofuran verdünnt, auf -5° gekühlt und durch einen mit festem Trockeneis gekühlten Tropftrichter, dessen Auslauf bis zu 2 cm über die gerührte Lösung reichte, versehen, 55.0 g (1.25 Mol = 1.37 Äquivalente) Äthylenoxid innerhalb von 15 Minuten zugetropft und zwei Stunden bei der selben Temperatur gerührt.

Nach weiteren zwölf Stunden Rühren bei Zimmertemperatur zersetzten wir das Reaktionsgemisch unter Kühlung anfangs mit Wasser und später mit verdünnter Schwefelsäure.

Die wässrige Schicht, die hierbei neben einer organischen Phase entstand, wurde dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, diese Extrakte mit der organischen Phase vereinigt und nach Trocknen mit Calciumcarbonat das Methylenchlorid im Rotationsverdampfer entfernt.

Der Eindampfrückstand lieferte bei der Vakuumdestillation 72 g (0.55 Mol = 47 %) 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran vom Siedepunkt $108 - 112^{\circ}/9$ Torr (in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁰⁾).

Die Identifizierung geschah durch Elementaranalyse:

CH-Analyse

2.949 mg Substanz	6.970 mg CO ₂	2.800 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₄ O ₂ (130.19)	ber. C 64.58 gef. C 64.50	H 10.84 H 10.62

4. 4-(β -Bromäthyl)-tetrahydropyran

Die von D. Kohlbach und Mitarbeitern²³⁾ angegebene Vorschrift liefert bei genauer Nacharbeitung nur geringe Ausbeuten.

Zu besseren Ergebnissen gelangten wir mit Hilfe des folgenden etwas modifizierten verfahrens:

In einem 250 ccm Dreihalskolben versehen mit Thermometer, Tropftrichter und Calciumchlorid-Rohr wurde eine Lösung von 32.0 g (0.247 Mol) 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran gelöst in 30 ccm Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren und Kühlen auf eine Temperatur von 0° ließen wir innerhalb von einer Stunde 8.7 ccm (0.11 Mol)

Phosphortribromid zulaufen und rührten das Gemisch anschließend zwei Stunden bei 0° und 14 Stunden bei 23°. Nachdem zur vollständigen Zersetzung der unter diesen Bedingungen entstehenden Phosphorigsäureester noch fünf Stunden Bromwasserstoff eingeleitet worden war, wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, die wässrige dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit Bicarbonat-Lösung sowie mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der hellgelbe Rückstand fraktioniert destilliert.

Die Hauptfraktion siedete in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 72° / 3.5 Torr. Ausbeute 33.2 g (= 69.2%)

CH- Analyse

3.112 mg Substanz	5.016 mg CO ₂	1.890 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₃ OBr (193.10)	ber. C 43.60	H 6.79
	gef. C 43.99	H 6.73

5. 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran

Die Finkelstein-Reaktion führten wir in einem 500 ccm Dreihalskolben durch, der mit einem KPG-Rührer sowie mit

einem Rückflußkühler versehen war.

Aus der Umsetzung von 33.0 g (0.172 Mol) 4-(β -Brom-äthyl)-tetrahydropyran mit 28.5 g (0.19 Mol) Natriumjodid in 300 ccm Aceton waren nach sechsständigem Rückfluß-Kochen 16.2 g (0.157 Mol = 91.5 %) Natriumbromid ausgefallen. Das Filtrat dieses Niederschlages hinterließ nach Einengen im Rotationsverdampfer bei 15 Torr 36.4 g Eindampfrückstand, der bei der anschließenden Vakuumdestillation zwischen 85 und 88° bei 2 Torr überging.

Reinausbeute 32.2 g (78.0 %) Brechungsindex $n_D^{20} = 1.5338$

Dichte: 1.554 g/ccm

CH-Analyse

4.700 mg Substanz	6.151 mg CO ₂	2.320 mg H ₂ O
-------------------	--------------------------	---------------------------

C₇H₁₃OJ (240.09)

ber. C 35.02 H 5.46

gef. C 35.71 H 5.52

6. 4-(β -Methoxyäthyl)-tetrahydropyran (XIV)

7.0 g (53.8 mMol) 4-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran wurden mit einem großen Überschuß Methyljodid (10 ccm, 22.8 g 160 mMol) versetzt, und zehn Minuten nach Zugabe von 12.5 g (54.0 mMol) Silber-I-oxid zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt.

Nach Filtration und Auswaschen des überschüssigen Silberoxids, welches durch ausgeschiedenes Silberjodid grau gefärbt war, mit Methylenchlorid wurde das Filtrat von Methylenchlorid befreit und bei 10 Torr über eine kleine Füllkörperkolonne destilliert. Aus 5 g Rohprodukt isolierten wir 3.5 g (24.3 mMol = 45.2 %) bei 69.5 - 70.5° / 10 Torr siedendes Produkt.

CH-Analyse

2.946 g Substanz

7.149 mg CO₂

2.920 mg H₂O

C₈H₁₆O₂ (144.22)

ber. 66.63 C

11.18 H

gef. 66.22 C

11.09 H

7. 1-Thionia-bicyclo-(2.2.2.)-octan-bromid (XVI)

7.9 g (23.4 mMol) Tris-bromäthyl-methan (dargestellt nach D. Kohlbach und Mitarbeiter ¹⁵⁾ aus 4-(β -Hydroxyäthyl) tetrahydropyran und Bromwasserstoff) wurden in 50 ccm Aethanol gelöst und mit 5.6 g (23.4 mMol) Natriumsulfid-eneanhydrat sechs Tage lang im Bombenrohr auf 120° erhitzt.

Nachdem Erkalten bestand das Reaktionsgemisch aus zwei Phasen, von denen die heller gefärbte untere Phase die gebildeten Salze enthielt und nach einiger Zeit durchkristallisierte. Aus dem abgeschiedenen Gemisch von Natriumbromid und XVI wurde letzteres nach Trocknung im Vakuum bei 10 Torr mit heißem Nitromethan extrahiert und mehrfach aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert. Reinausbeute 1.0 g (20.2 %)
Schmelzpunkt: 285°

CH Analyse

3.457 mg Substanz	5.109 mg CO ₂	2.000 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₃ SBr (209.16)	ber. C 40.19	H 6.26
	gef. C 40.33	H 6.47

8. 1-Thionia-bicyclo-(2.2.2.)-octan-tetrafluorborat (XVII)

0.4 g 1-Thionia-bicyclo-(2.2.2.)-octan-bromid (XVI) (1.91 mMol) wurden in 25 ccm Nitromethan gelöst und langsam mit einer Lösung von 0.37 g (1.91 mMol) Silbertetrafluorborat versetzt. Nach Absaugen des ausgefallenen Silberbromids fällten wir mit Aether 0.25 g (1.16 mMol) 1-Thionia-bicyclo-(2.2.2.)-octan-tetrafluorborat (61.0 %).

CH-Analyse

4.794 mg Substanz	6.788 mg CO ₂	2.597 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₃ SBF ₄ (216.07)	ber. C 38.91	H 6.06
	gef. C 38.64	H 6.06

II. Umsetzungen mit Silbertetrafluorborat

1. Umsetzung des 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyrans mit Silber-tetrafluorborat zur Substanz A.

a) Apparatur

Die für die Umsetzung zu entwickelnde Apparatur mußte den folgenden Anforderungen genügen:

1. Die Umsetzung des Silbersalzes mit dem Halogenid sollte unter Luftausschluß stattfinden,
2. das ausfallende Silberhalogenid mußte quantitativ bestimmbar sein,
3. die Extraktion des Silberhalogenid-Oxoniumsalzgemisches mit flüssigem Schwefeldioxid erfolgte am besten ohne vorherige Überführung des Niederschlages in ein anderes Gefäß,
4. das Reaktionsgemisch mußte während der Umsetzung und während der Extraktion rührbar sein.

Folgende Konstruktionen erfüllte alle Bedingungen in zufriedenstellender Weise:

Als Reaktionsgefäß diente ein senkrecht stehendes Glasrohr von 30 mm Durchmesser mit eingeschmolzener Glasfritte. Es wurde dicht unterhalb der Fritte mit einer ebensolchen Schliffhülse versehen, um weitere Teile der Apparatur anschließen zu können. Weiterhin wurden zwischen Schliffkern und Fritte sowie 250 mm oberhalb der Fritte zwei seitliche Hähne zum Einleiten von Stickstoff angeschmolzen. Schließlich erhielt das Reaktionsgefäß noch einen Glasmantel von ca. 100 mm Durchmesser, der eine Kühlung mit Methanol-Trockeneis gestattete.

Auf der Schliffhülse trug dieses Gefäß einen dreihalsigen Aufsatz, der mit drei NS 29 Schliffhülsen bestückt war. Dieser Aufsatz diente zur Aufnahme eines KPG-Rührers, dessen Flügel dicht über die Glasfritte strich, welcher über ein mit Phosphorpentoxid beschicktes Rohr und eine Schwefel-

säure-Waschflasche mit einer Schwefeldioxid- Bombe verbunden war, sowie eines Tropfrichters. Durch den unteren Hahn wurde getrockneter Stickstoff eingeleitet, sodaß nach Verschließen des Schliffkernes mit einem Kolben der Stickstoff durch die Fritte nach oben gedrückt werden konnte, und so in dem Gefäß befindliche Flüssigkeit je nach Notwendigkeit am Durchtritt durch die Fritte gehindert werden konnte oder nicht. Außerdem erreichten wir auf diese Weise eine Bespülung des Reaktionsraumes mit Stickstoff.

b) Darstellung der Substanz A.

Das solchermaßen zusammengesetzte Reaktionsgefäß beschickten wir mit 90 ccm einer frisch bereiteten und gefilterten Lösung von 1.95 g (10 mmol) Silbertetrafluorborat in Äthylenchlorid, deren Silbersalzgehalt durch Titration mit n/10 Ammonrhodanidlösung gegen Ferriammonsulfat bestimmt worden war.

Anschließend ließen wir innerhalb einer Stunde 2.4 g (10 mmol) 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran, gelöst in 30 ccm Äthylenchlorid, zutropfen, woraufhin sofort eine Ausscheidung von Silberjodid eintrat. Diese war nach fünf Stunden beendet.

Die gelb bis gelbbraun verfärbte Lösung filtrierten wir nach Abstellen des Stickstoffstromes in einen an den Schliffkern angeschlossenen Rundkolben und wuschen den Niederschlag mit Äthylenchlorid aus. Er wurde alsdann trocken gesaugt, während durch den oberen Hahn Stickstoff eingeleitet wurde.

Zur Extraktion der gebildeten Oxoniumsalze wechselten wir den Kolben aus, ließen den Stickstoff wieder durch den unteren Hahn in das Gefäß eintreten und kondensierten nun dreimal bei -15° je 100 flüssiges Schwefeldioxid in den Raum oberhalb der Fritte, die nach Digerieren mit dem Extraktionsgut wie oben durch die Fritte in einen Rundkolben filtriert wurden.

Aus den vereinigten Schwefeldioxid-Extrakten konnte durch

Fällen mit Aether 750 mg der Substanz A gefällt werden.

Die Substanz schmolz nach Trocknen im Oelpumpenvakuum bei 2 Torr bei 135° nach Verfärbung bei 120° und Sintern ab 128°.

Auf der Fritte blieben 1.85 g (7.85 mmol = 78.5 %) Silberjodid zurück.

Die gelblich-braune Äthylenchlorid-Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei 15 Torr eingengt und hinterließ 1.05 g eines schwarzen, zähflüssigen Rückstandes, aus dem keine kristallisierten Produkte gewonnen werden konnten.

c) Analytische Untersuchungen.

4.148 mg Substanz	6.69 mg CO ₂	2.75 mg H ₂ O
	gef. C 44.01	H 7.42

460.3 mg Substanz 685.8 mg Nitron-BF₄ gef. BF₄ 33.18
Diese Meßwerte stehen den in Tabelle I für die verschiedenen Polymerisationsgrade errechneten Werten gegenüber. (S. 16)

Hydrolyse der Substanz A.

276.5 mg der Substanz wurden mit 20 ccm n/10 Natronlauge fünf Stunden gerührt und die organischen Reaktionsprodukte mit Methylchlorid extrahiert. Das Gaschromatogramm des von Methylchlorid befreiten Extraktes zeigte zwei Signale, deren erstes einer Retentionszeit entspricht, die mit der bei Einsatz von reinem 4-(β-Hydroxyäthyl)-tetrahydropyran (XI) gefundenen Retentionszeit genau übereinstimmt (3 m Carbovax-Säule, 2 Atm. H₂, 196°).

Das zweite Signal erscheint nach der 18.3-fachen Retentionszeit, die Intensitäten der Signale stehen im Verhältnis 10.5 : 1.8.

Methanolyse der Substanz A

Das Gaschromatogramm der Umsetzungsprodukte von 174.0 mg Substanz mit 30.0 ccm absolutem Methanol zeigt nach dem Einengen der Lösung auf 5 ccm ein Signal 12.4 cm nach dem Luftpick. 4-(β -methoxyäthyl)-tetrahydropyran ergibt unter den selben Bedingungen (3 m Carbovax-Säule, 1.5 Atm H_2 , 200°) eine Retentionszeit, die durch ein gleiches Signal angezeigt wird.

10. 1-Methyl-hexahydro-pyrylium-tetrafluorborat

Zu einer in einem 100 ccm Zweihalskölbchen befindlichen Lösung von 23.0 mmol Silber-tetrafluorborat in 50 ccm Nitromethan ließen wir unter Magnetrührung innerhalb von 10 Minuten 4.98 g (27.5 mmol) 1-Brom-5-methoxypentan tropfen. Nach 35 Minuten Reaktionszeit bei -5° hatten sich 4.04 g (21.5 mmol) Silberbromid abgeschieden (97.8 %).

Die Mutterlauge hinterließ beim Einengen im Rotationsverdampfer ein Öl, welches nach kurzem Stehen im Eisschrank durchkristallisierte. Die Reinigung des Kristallisates erfolgte durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid mit Tetrachlorkohlenstoff und Aethylchlorid.

CH- und BF_4 -Analysen

4.176 mg Substanz	5.75 mg CO_2	2.53 mg H_2O
454.7 mg Substanz	962.1 mg Nitron- BF_4	
474.5 mg Substanz	973.4 mg Nitron- BF_4	
$C_6H_{13}BF_4$ (187.99)	ber. C 38.33	ber. H 6.97
	gef. C 37.58	gef. H 7.13
	ber. BF_4 46.18	gef. 46.00, 44.61

III. Umsetzungen mit Silberhexafluorantimonat

11. Triäthyl-oxonium-hexafluorantimonat

Bei der Umsetzung von 1.55 g (4.5 mmol) Silberhexafluorantimonat und 5 ccm Diäthyläther gelöst in 150 ccm Äthylenchlorid mit 0.7 g (4.5 mmol) Äthyljodid in weiteren 30 ccm Äthylenchlorid in der bei der Darstellung der Substanz A beschriebenen Apparatur scheiden sich innerhalb von zwei Stunden bei Zimmertemperatur 1.02 g (4.34 mmol = 96.4 %) Silberjodid ab. Aus dem Filtrat fällten wir nach Einengung auf 20 ccm ein hellgelbes Öl, das beim Aufbewahren im Eisschrank langsam durchkristallisierte. Die Kristalle wurden in einer Fritte trocken gesaugt und mit Äther gewaschen. Das Filtrat ergab bei abermaliger Fällung mit Äther wiederum ein Öl, welches aber nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die farblosen Kristalle des Triäthyl-oxonium-hexafluorantimonats hatten einen scharfen Schmelzpunkt bei 111° und konnten 24 Stunden ohne merkliche Veränderung an der Luft aufbewahrt werden.

Ausbeute 0.45 g (29.8 %)

CH- und F-Analysen

3.250 mg Substanz	2.553 mg CO ₂	1.300 mg H ₂ O
6.140 mg Substanz	5.39 ccm n/50	Th (NO ₃) ₄
C ₆ H ₁₅ OSbF ₆ (338.94)	ber. C 21.26	H 4.46 F 33.63
	gef. C 21.44	H 4.48 F 33.36

12. Umsetzung von 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran

mit Silberhexafluorantimonat zu den Substanzen B und C .

8.6 g (25.0 mMol) Silberhexafluorantimonat lösten sich in 500 ccm Äthylenchlorid innerhalb einer Stunde unter teilweiser Abscheidung von Silberchlorid.

Nach dessen Abtrennung bestimmten wir den Gehalt der Lösung durch Titration mit n/10 Ammonrhodanid-Lösung zu 7.6 g (22.0 mMol) Silberhexafluorantimonat.

Diese Lösung brachten wir unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einen Einliter-Dreihalskolben, der mit einem Tropftrichter, einem Calciumchlorid-Rohr und magnetischer Rührung versehen war.

Dannmehr ließen wir innerhalb zwei Stunden 5.3 g (22.0 mMol) 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran (XIII) gelöst in 100 ccm Äthylenchlorid zutropfen. Die sofort einsetzende Silberjodid-Abscheidung war nach acht Stunden beendet. Die anschließende Aufarbeitung von Lösung und Niederschlag erfolgte getrennt.

a) Aufarbeitung des Niederschlages

Der Niederschlag der aus einem Gemisch von Silberjodid und Substanz B bestand, wurde in das bei der Darstellung der Substanz A beschriebene Frittengefäß überführt und dreimal mit je 100 ccm Schwefeldioxid extrahiert. Die aus den vereinigten Extrakten mit Äther ausfällbare Substanz B wurde auf einer Glasfritte unter Feuchtigkeitsausschluß gesammelt, mit Äther gewaschen und bei 1 Torr von anhaftendem Äther und Schwefeldioxid befreit.

Es resultieren 2.0 g ($5.73 \text{ mMol} = 26.1 \%$) der Substanz B vom Schmelzpunkt $151 - 152^\circ$.

CH- und F-Analyse

4.736 mg Substanz 4.220 mg CO₂ 1.660 mg H₂O

4.278 mg Substanz 3.71 ccm n/50 Th(NO₃)₄

C₇H₁₃OSbF₆ (348.94)

ber. C 24.10 H 3.76 F 32.62

gef. C 24.32 H 3.92 F 32.95

Methanolyse der Substanz B

Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von 307.2 mg Substanz B mit 20 ccm absolutem Methanol bei Raumtemperatur wurden nach 12-stündiger Reaktionszeit auf 5 ccm eingeengt.

Die gaschromatographische Analyse dieser Lösung (3 m Carbovax-Säule, 2 Atm. H₂, 200°) ergab ein Signal, das die gleiche Retentionszeit angibt, die auch für 4-(β-Methoxyäthyl)-tetrahydropyran (XIV) unter denselben Bedingungen gefunden wurde.

Weitere Zersetzungsprodukte konnten gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.

c) Aufarbeitung der Äthylenchlorid-Lösung zu Substanz C

Die Äthylenchlorid-Lösung hinterließ beim Einengen im Rotationsverdampfer ein Öl. Behandelten wir dieses Öl mit Methylenchlorid, so konnten nach drei Tagen 110 mg einer leidlich kristallinen Substanz isoliert werden, deren Schmelzpunkt 158° betrug, und die sich wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes unter aufbrausender Gasentwicklung zersetzte.

CH-Analyse

4.122 mg Substanz 3.700 mg CO₂ 1.570 mg H₂O

C₇H₁₃SbF₆ (384.94)

ber. C 24.10

H 3.72

gef. C 24.50

H 4.20

13. Umsetzung von Silberhexafluorantimonat mit 4-(β -Jodäthyl)-
tetrahydropyran Verdünnungsversuch

2.8 g (0.82 mmol) Silberhexafluorantimonat wurden innerhalb einer Stunde unter Abscheidung von Silberchlorid in 600 ccm Äthylenchlorid gelöst, das Silberchlorid abgetrennt und für 590 ccm der Lösung ein Silbersalz-Gehalt von 2 g (0.57 mmol) bestimmt.

In einem von Licht geschützten 1-Liter-Dreihalskolben ließen wir während 6 Tage 1.4 g (0.57 mmol) 4-(β -Jodäthyl)-tetrahydropyran, gelöst in 500 ccm Äthylenchlorid, zutropfen. Nach ca. 1 Stunde zeigte eine Opaleszenz die beginnende Silberjodid-Abscheidung an.

Einen Tag nach beendetem Zutropfen filtrierten wir das Silberhalogenid ab, engten die hellgelbe Lösung am Rotationsverdampfer ein und erhielten so einen dunkelbraunen Rückstand. Behandelten wir diesen Rückstand mit Äthylenchlorid, so konnten wir nach dreitägiger Kristallisationszeit 130 mg der Substanz D mit einem Schmelzpunkt von 164° isolieren.

CH-Analyse

3.683 mg Substanz	3.289 mg CO_2	1.390 mg H_2O
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{SbF}_6$ (348.94)	ber. C 24.10	H 3.72
	gef. C 24.37	H 4.22

14. Silberhexafluorantimonat-(Dioxan) $_3$ -Komplex

Wir versetzten eine Lösung von 1.44 g (4.2 mmol) Silberhexafluorantimonat in 60 ccm Äthylenchlorid mit 10 ccm Dioxan. Sofort fiel der Komplex in Form von weißen Kristallen in einer Ausbeute von 2.2 g (3.64 mmol 86.2 %) aus.

Der Komplex war nach Auswaschen mit Aethylenchlorid und Entfernung der Lösungsmittelreste bei 2 Torr analysenrein. Die Substanz zersetzte sich beim Erhitzen auf 300° ohne zu schmelzen unter schwacher Verfärbung.

CH- und Ag-Analysen

3.758 mg Substanz	3.230 mg Co_2	1.140 mg H_2O
276.5 mg Substanz	4.5 ccm n/10 NH_4SCN	
658.8 mg Substanz	10.7 ccm n/10 NH_4SCN	



ber.	C 23.69	H 3.98	Ag 17.73
gef.	C 23.46	H 3.40	Ag 17.56, 17.60

15. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen

a) Reinigung des Nitromethans

Das uns zur Verfügung stehende Nitromethan war stark verunreinigt: es roch nach Cyanwasserstoff bzw. nach Amin, und es fielen beim Auflösen von Silbersalzen ziemliche Mengen nicht näher untersuchte silberhalogenidähnliche Substanzen aus.

Zur Reinigung wurde dieses Rohprodukt mit einer wässrigen Silbernitrat-Lösung 10 Stunden geschüttelt, anschließend die wässrige Schicht zusammen mit dem Niederschlag abgetrennt und die organische Phase 14 Stunden mit Calciumchlorid getrocknet. Nunmehr ging das Nitromethan bei der Destillation über eine 1 Meter lange vielbödige Kolonne nach einem kleinen wasserhaltigen Vorlauf innerhalb eines Grades zwischen 99 und 100° über. Nach abermaliger Trocknung (dieses Mal mit Magnesiumperchlorat) wurde das Reinprodukt zur Vermeidung unerwünschter Zersetzungsreaktionen bei der bei Normaldruck relativ hohen

Destillationstemperatur nochmals im Vakuum ($41^{\circ}/10\text{ Torr}$) destilliert. Das so gewonnene Solvens hatte einen Schmelzpunkt von -26° .

b) Apparatur und Messungen

Die zur Messung der Schmelzpunktsdepression verwandte Apparatur bestand aus einer an der unteren Hälfte mit einem Vakuummantel umgebenen Falle, die zum Einsetzen eines Beckmann-Thermometers oberhalb des Vakuummantels mit einem NS 29 und zur Aufnahme eines Calciumchloridrohres mit einem NS 14.5 Schliff versehen war. Mit Hilfe eines magnetisch betätigten Platinrührers konnte die Kristallisation des jeweils um drei Grad unterkühlten Lösungsmittels innerhalb von einer Sekunde ausgelöst werden.

Während der Messung befand sich die Falle in einem auf -45° gekühlten Bad, so daß die erforderliche Unterkühlung im Durchschnitt innerhalb von 10 Minuten erzielt werden konnte.

Das nach Auslösen der Kristallisation innerhalb etwa einer halben Minute beobachtete Temperaturmaximum wurde als Schmelzpunkt des Nitromethans ausgewertet. Alle auf diese Weise bestimmten Schmelzpunkte wurden durch dreimalige Wiederholung von Unterkühlung und Kristallisationsauslösung kontrolliert und erwiesen sich innerhalb der Fehlergrenzen von 0.005° als reproduzierbar.

Die Einwaagen, molaren Konzentrationen, Depressionen des Nitromethanschmelzpunktes und die aus diesen berechneten K-Werte für eine Reihe von organischen Testsubstanzen finden sich in Tabelle IV.

T a b e l l e I V

Substanz	Einwaage g	Mol/kg	Depression	K-Wert
Campher	0.3238	0.0818	0.310	4.12
Naphthalin	0.3407	0.1025	0.368	3.99
Benzol	0.1318	0.0655	0.275	3.78
CSl ₄	0.1594	0.0405	0.141	3.64
"	0.3136	0.0796	0.268	3.40
"	1.122	0.279	0.848	3.00
"	1.960	0.488	1.298	3.05
"	2.720	0.678	1.798	2.61
"	3.520	0.882	2.238	2.69

In Tabelle V und in Abbildung III sind die entsprechenden Meßdaten für Triäthyl-oxonium-tetrafluoborat sowie die aus diesen mit Hilfe des mittleren K-Wertes von 3.8° für die verschiedenen Konzentrationen nach der Gleichung:

$$M = \frac{K a 1000}{b T}$$

(a = Substanz in g, b = Nitromethan in g K = 3.8°) berechnet scheinbaren Molekulargewichte zusammengestellt. In Anbetracht der beim Tetrachlorkohlenstoff beobachteten Erniedrigung der Kryoskopischen Konstante des Nitromethans beim Übergang zu höheren Konzentrationen muß damit gerechnet werden, daß die tatsächlichen scheinbaren Molekulargewichte von dem 5. in der Tabelle angegebenen Wert an, um bis zu 20 % größer sind als die in Tabelle IV aufgeführten.

T a b e l l e V

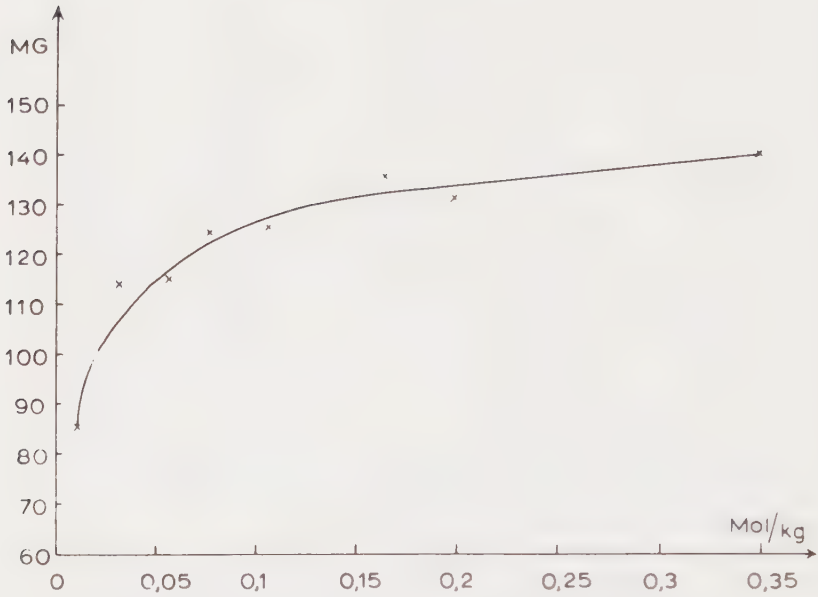
Einwaage	Konzentration Mol/kg	Depression	Scheinbares MG
0.0580	0.0118	0.1000	84.8
0.1560	0.0316	0.2000	114.0
0.2866	0.0578	0.3650	114.2
0.3861	0.0782	0.4550	124.0
0.5334	0.108	0.6250	124.8
0.8184	0.1645	0.8830	135.2
0.9993	0.2020	1.1200	130.5
1.2239	0.248	1.3115	136.2
1.7121	0.347	1.7950	139.0

Molekulargewicht des Triäthyl-oxonium-tetrafluoborat 189.80

Nitromethan- Einwaage 26 g

In der folgenden Abbildung IV sind die scheinbaren Molekulargewichte gegen die Konzentrationen aufgetragen.

Abbildung III



Zur annähernden Bestimmung des Molekulargewichts der Substanz A wurden 66.2 mg in 25.83 g Nitromethan eingewogen.

Die gemessenen Depressionen betrugen 0.073, 0.070 und 0.060°. Hieraus errechnen sich mit $K = 3.8^\circ$ die scheinbaren Molekulargewichte 133, 139, 163.

16. Leitfähigkeitsmessungen

Die Messzelle befand sich in einer 300 mm hohen Falle von 50 mm Durchmesser, die durch ein methanol/Trockeneis-Bad auf -30° gehalten werden konnte. Die Falle war mit einem Calciumchlorid-Rohr gegen Feuchtigkeit geschützt und durch eine Kühlschlange zur Schwefeldioxid-Kondensation über ein Phosphorpentoxid-Rohr und eine Schwefelsäure-Waschflasche mit einer Schwefeldioxid-Bombe verbunden.

Nach Kondensation von 100 ccm flüssigem Schwefeldioxid und Bestimmung dessen Eigenleitfähigkeit (s_0), die stets nur etwa $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ betrug und deshalb vernachlässigt werden konnte, wurde die Substanz in einem Wägeröhrchen zugegeben, und mit Hilfe eines Magnetrührers die Lösung ständig durchmischt. Nun kondensierten wir in 50 ccm Portionen weiteres Schwefeldioxid in die Falle und ermittelten jeweils die Werte der spezifischen Leitfähigkeit mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brücke. Eine zweite Messreihe erhielten wir dadurch, daß wir, sobald 350 ccm Schwefeldioxid kondensiert worden war, eine zweite Einwaage zu der Lösung gaben und durch Abblasen des Schwefeldioxids die Leitfähigkeiten bei ansteigender Konzentration ablasen. War nicht genug Substanz für eine zweite Messreihe vorhanden, dann wurde diese zweite Messreihe als Kontrolle benutzt.

Es bedeuten in den folgenden Tabellen:

V Volumen der Schwefeldioxid-Lösung

c Konzentrationen in Mol / Liter

s_0 Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxids in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

s Spezifische Leitfähigkeiten der Lösungen in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Molare Leitfähigkeiten in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ l}$

a) 1-Aethyl-hexahydropyrilium-tetrafluoborat

Einwaage 80.0 mg		$3.94 \cdot 10^{-4}$ Mol		$s_0 = 15.0 \cdot 10^{-7}$	
V	c 10^4	c 10^5	s 10^4	10^5	
100	39.6	6.3	6.0		766
150	26.4	5.14	4.45		847
250	15.8	3.97	2.9		928
300	13.2	3.63	2.6		997

Einwaage 140.4 mg $6.95 \cdot 10^{-4}$

100	69.5	8.33	10.0		730
150	46.3	6.8	7.2		788
200	34.7	5.88	5.8		848
250	27.8	5.27	4.9		893
300	23.1	4.8	4.4		922

b) 1-Thoinia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-tetrafluoborat

Einwaage 44.6 mg		$2.07 \cdot 10^{-4}$ Mol		$s_0 = 15.0 \cdot 10^{-7}$	
V	c 10^4	c 10^5	s 10^4	10^5	
124	16.65	4.08	30.0		914
140	14.8	3.85	28.0		1038
180	11.5	3.39	23.5		958
220	9.4	3.06	20.0		1080
260	7.96	2.82	17.0		1085
300	6.89	2.62	15.0		1105
350	5.92	2.43	12.75		1085

c) Substanz A

Einwaage 40.0 mg $2.0 \cdot 10^{-4}$ Mol $s_0 = 10.7 \cdot 10^{-7}$				
V	c 10^4	c 10^2	s 10^4	10^4
100	20.0	4.47	0.59	149.5
150	13.2	3.63	0.41	157.5
200	10.0	3.16	0.33	168.5
250	8.0	2.83	0.27	171.5
300	6.66	2.58	0.24	182.5
350	5.72	2.39	0.21	190.0

Einwaage 104.4 mg $5.23 \cdot 10^{-4}$ Mol

100	52.3	7.23	1.24	120.0
150	34.8	5.90	0.90	131.0
200	26.2	5.1	0.71	137.5
240	21.8	4.67	0.62	144.0
300	17.4	4.17	0.53	154.5

d) Triäthyl-oxonium-hexafluorborat

Einwaage 59.5 mg $1.75 \cdot 10^{-4}$ Mol

V	c 10^4	c 10^2	s 10^4	10^4
150	11.7	3.42	2.2	953
200	8.78	2.96	1.75	1010
250	7.03	2.65	1.5	1080
300	5.84	2.42	1.26	1095
350	5.02	2.24	1.07	1080

Triäthylloxonium-hexafluorantimonat

2. Einwaage 104.9 $3.1 \cdot 10^{-4}$ Mol

V	c 10^4	c 10^2	s 10^4	10^4
100	31.0	5.57	5.3	866
150	20.6	4.52	3.8	934
200	15.5	3.94	3.0	379
250	12.4	3.52	2.5	1018
300	10.6	3.25	2.1	1001
350	8.86	2.98	1.9	1082

e) Substanz B

Einwaage 82.0 mg $2.35 \cdot 10^{-4}$ $s_0 = 17.0 \cdot 10^{-7}$

V	c 10^4	c 10^2	s 10^4	10^4
100	23.5	4.85	2.1	455
150	15.7	3.87	1.5	485
200	11.7	3.42	1.2	497
250	9.4	3.07	1.04	536
300	7.82	2.79	0.91	564
350	6.72	2.59	0.78	565

Einwaage II 162.4 mg $4.67 \cdot 10^{-4}$ Mol

100	46.7	6.84	4.05	433
150	31.0	5.57	2.8	458
200	23.3	4.82	2.25	488
250	18.7	4.32	1.95	510
300	15.5	3.94	1.64	536
350	13.35	3.65	1.43	543

f) Substanz C

Einwaage 30.9 mg $0.885 \cdot 10^{-4}$ Mol $s_0 = 12.5 \cdot 10^{-7}$

v	c 10^4	c 10^2	s 10^4	10^4
100	885	2.97	1.52	868
154	5.68	2.38	0.98	872
204	4.30	2.07	0.76	894
220	4.02	2.01	0.72	907
244	3.62	1.90	0.64	894
260	3.40	1.84	0.62	925
300	2.95	1.72	0.52	894
350	2.52	1.59	0.46	925

g) Substanz D

Einwaage 75.6 mg $2.17 \cdot 10^{-4}$ Mol $s_0 = 10.5 \cdot 10^{-7}$

v	c 10^4	c 10^2	s 10^4	10^4
100	21.7	4.65	3.2	747
115	18.9	4.35	3.0	807
125	17.35	4.17	2.8	817
180	12.06	3.47	2.1	885
192	11.30	3.36	2.0	898
200	10.85	3.29	1.9	887
222	9.78	3.12	1.65	854
240	9.03	3.00	1.55	875
266	8.15	2.85	1.48	918
280	7.74	2.78	1.40	915
300	7.24	2.69	1.35	916

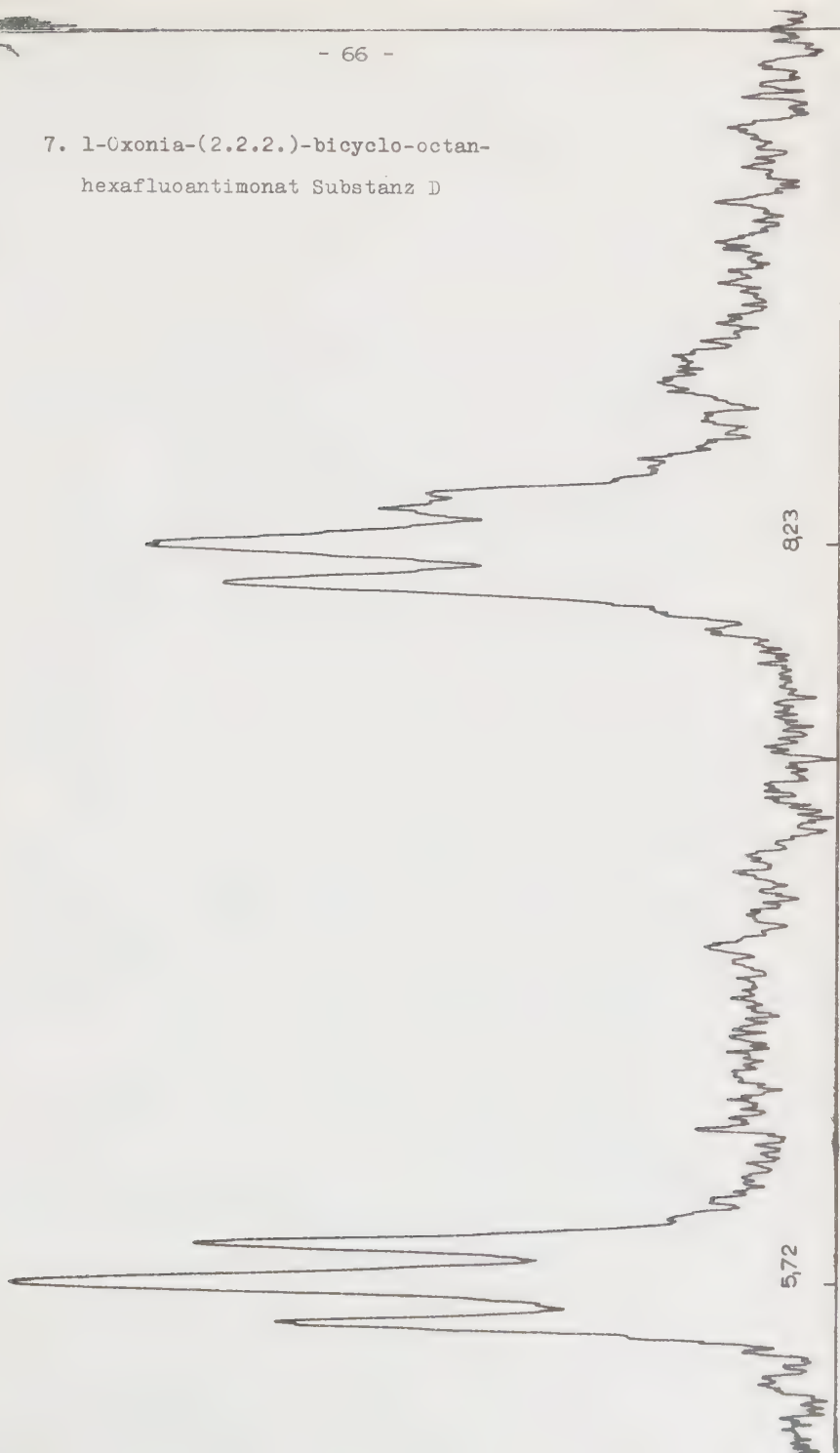
17. Kernmagnetische Resonanz Spektren

Zur Aufnahme der Kernresonanz-Spektren wurden von den Substanzen gesättigte Lösungen in der Weise bereitet, daß zu einem Überschuß vorgelegter Substanz das Lösungsmittel in das Messröhrchen gegeben wurde. Für die Messungen in Schwefeldioxid wurde bei -60° Schwefeldioxid auf die im Röhrchen befindliche Substanz kondensiert und das Röhrchen anschließend zugeschmolzen.

Die Vermessung der Substanz A erfolgte sowohl in Schwefeldioxid als auch in Trifluoressigsäure, ohne daß größere Abweichungen der Spektren von einander gefunden wurden.

Die Spektren 1, 2, 4, 5 und 3, die auf den Seiten 22, 25 u. 66 abgebildet sind, wurden in Trifluoressigsäure aufgenommen, während die Spektren 6 und 7 durch Messungen in Schwefeldioxid erhalten wurden.

7. 1-Oxonia-(2.2.2.)-bicyclo-octan-
hexafluorantimonat Substanz D



Literaturübersicht

1. Ya. K. Syrkin Zhur. Struk. Khim. 1, 389 (1960)
2. A. Weiss, G. Nagorsen, Alr. Weiss Z. f. anorg. Chem. 274
151 (1953)
3. H. Wagner, Dissertation Universität München 1959
E. Mühlbauer, Dissertation Universität München 1958
4. J. Meisenheimer Liebigs Ann. Chem. 420, 190 (1920)
5. E. Hanschke Ber. dtsh. chem. Ges. 88, 1053 (1955)
6. G. Wagner ebenda 27, 2436 (1894)
7. H. Pariselle Comp. Rend. 148, 849 (1909)
8. M.H. Palomaa, A. Juvala Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1772 (1928)
9. J. Lichtenberger, R. Lichtenberger 1948, 1008
10. D. Kohlbach, F. Cerkovnikov, A. Rezek, M. Piantanida
Liebigs Ann. Chem. 532, 69 (1937)
11. H. Wagner Dissertation Universität München 1959
F. Gemander Diplomarbeit Universität München unveröffentl.
12. C. Hell, O. Schaal Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4165 (1907)
13. C.T. Blood, N.J. Cartwright J. chem. Soc. (London) 1952, 2268
14. V. Prelog, D. Kohlbach, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 672 (1939)
15. H. Meerwein, V. Hederich, K. Wunderlich Archiv der
Pharmazie 291./63, 541 (1958)
16. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang,
J. prakt. Chem. 154, 146 (1940)
17. F. Klages, H. Meuresch, W. Steppich Liebigs Ann. Chem. 592,
81 (1955)
18. U.H. Schmidt Dissertation Universität München 1963
19. L.M. Jackman Applications of NMR-Spectroscopy in org. Chemistry
Seite 54 1962 Pergamon Press London
20. G.H. Olah, H.W. Quinn, S.J. Kühn Abstracts of Papers
XVII. International Congress of pure and applied
Chemistry München 1959 Seite 32.
21. J. Michalski, K. Studniarski Chem. Tech. 9, 96 (1957)
22. K. Löffler, F. Stietzel Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 124 (1909)
23. D. Kohlbach, M. Rill, C. Cerkovnikov
Acta pharmac. jugosl. 6, 65. 1955

Lebenslauf

Am 5. Mai 1937 wurde ich als zweiter von vier Söhnen des Dr. Ing. Reinhard Jung und seiner Frau Ilse geb. Braun in Schwarzhöhe (Lausitz) geboren.

Nach Besuch der Volksschule in Dessau, Unna und Düsseldorf und des Staatlichen Max-Planck-Gymnasiums zu Düsseldorf legte ich im März 1957 die Reifeprüfung ab.

Im Sommer-Semester 1957 begann ich an der Universität Graz mit dem Studium der Chemie. Im Sommer-Semester 1958 setzte ich mein Studium an der Universität München fort. An dieser Hochschule legte ich im Mai 1959 das Diplom-Chemiker-Vorexamen und im Juli 1961 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Seit September 1961 war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

